

1910.

No. 7.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. C. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 32. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 337. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE.
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT NEUN TAFELN.



LEIPZIG, 1910.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 19. Mai 1910.)

Inhalt.

	Seite
1. G. Bakker. Zur Thermodynamik der Kapillarschicht des reinen Körpers zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes	241
2. Rudolf Schenck. Elektronentheoretische Studien an metallischen festen Lösungen	261
3. Werner Haken. Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen. (Hierzu Taf. V—XII.) .	291
4. R. Seidler. Über den Wechselstrom-Gleichstromeffekt am Wismutdraht	337
5. Hans Witte. Besonderes und Allgemeines zur Weltätherfrage; eine Erwiderung auf einen Artikel von Hrn. V. Bjerknes .	383
6. Peter Lebedew. Die Druckkräfte des Lichtes auf Gase .	411
7. Sydney Marsh. Über die Charakteristiken eines mit einer Wehneltkathode versehenen Geisslerschen Rohres. (Hierzu Taf. XIII, Figg. 1—6.)	438
8. Karl Bangert. Elektrische Eigenschwingungen von Drahtspulen mit verschiedenen Kernen	459

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleiberring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

ette

241

261

291

337

382

411

438

459

ren
len
ese

in
zu

beit
ies
een
en-

nd-
rist
tet.
len
nu-
len
au

tes
ten
ma,

den
den

eine

und
der
trac
Dan
sche

(1)

wo

vers
gehe
Rad
von
schil
zwise
verw
in d
rech
Dru

(2)

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 32.

1. Zur Thermodynamik

der Kapillarschicht des reinen Körpers zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes;

von G. Bakker.

§ 1. Der Krümmungsradius einer Kapillarschicht und die Gleichung von Kelvin.

Sind R_1 und R_2 bzw. die Radien der Kugelflächen, welche eine kugelschalförmige Kapillarschicht begrenzen, so setzen wir

$$R = \frac{R_1 + R_2}{2}$$

und wollen R den Radius der Kapillarschicht nennen. Ist p_n der Druck im Innern des Tröpfchens, welches durch die betrachtete Kapillarschicht begrenzt wird, und p_d der Druck des Dampfes, so nennen wir dagegen den Radius in der Kelvin'schen Gleichung R_* . Also:

$$(1) \quad p_n - p_d = \frac{2H}{R_*},$$

wo H die Oberflächenspannung bedeutet:

Für Kapillarschichten meßbarer Krümmung kann selbstverständlich $R_* = R$ gesetzt werden, aber in einer vorhergehenden Abhandlung fand ich, daß der Minimalwert des Radius eines Flüssigkeitströpfchens (und einer Dampfblase) von derselben Größenordnung wie die Dicke der Kapillarschicht sein kann.¹⁾ Im allgemeinen müssen wir deshalb zwischen R und R_* unterscheiden. Überdies hat R_* eine viel verwickeltere Bedeutung als R . Nennen wir für einen Punkt in der Kapillarschicht p_N den Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Schicht (also radial) und p_T den Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche, so ist:

$$(2) \quad \frac{dp_N}{dh} = - \frac{2(p_N - p_T)}{R'},$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 29. p. 745. 1909.

wo dh das Differential einer Strecke senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, während R' den Radius einer Kugelfläche bedeutet.¹⁾ Diese Kugelfläche denken wir uns durch den betrachteten Punkt konzentrisch mit der Oberfläche des Tröpfchens. Durch Integration von (2) fand ich:

$$(3) \quad p_{fl} - p_{af} = 2 \int_1^2 \frac{(p_N - p_T) dh}{R'}.$$

Die Größe R_* von Kelvin ist also gegeben durch:

$$\frac{1}{R_*} \int_1^2 (p_N - p_T) dh = \int_1^2 \frac{(p_N - p_T) dh}{R},$$

falls die Krümmungen nicht zu stark werden, denn wie wir unten sehen werden, kann man für $R < 1$ Mikron nicht mehr schreiben:

$$H = \int_1^2 (p_N - p_T) dh.$$

Wir wollen R_* und R miteinander in Zusammenhang bringen.

Dazu betrachten wir das Gleichgewicht der kugelschalenförmigen Kapillarschicht unter dem Einfluß der Drucke bzw. der Flüssigkeit im Innern des Tröpfchens und des Dampfes ringsum auf ähnliche Weise, wie die Halbkugeln in dem berühmten Experiment von Otto v. Guericke über den Luftdruck.

Wird die Dicke der Kapillarschicht durch ζ angegeben, und ist für einen Punkt der Kapillarschicht der Druck parallel der Oberfläche wieder durch p_T angedeutet, so finden wir als Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \pi(R - \tfrac{1}{2}\zeta)^2 p_{fl} - \pi(R + \tfrac{1}{2}\zeta)^2 p_{af} &= -2\pi \int_1^2 p_T R' dh \\ &= -2\pi \int_1^2 p_T (R - \tfrac{1}{2}\zeta + h) dh, \end{aligned}$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 23. p. 549. 1907.

oder, wenn $\int_1^2 p_T dh^2$ durch $p'_T \zeta^2$ dargestellt wird:

$$(4) \quad (p_{fl} - p_{af}) \left(1 + \frac{\zeta^2}{4R^2} \right) = -\frac{2\zeta(p - \bar{p}_T)}{R} + (p_T - p'_T) \frac{\zeta^2}{R^2},$$

wo $p = \frac{p_{fl} + p_{af}}{2}$ gesetzt ist.¹⁾

Da die Dicke einer Kapillarschicht nur einige Millimikron beträgt, können wir in dem Falle, wo R von der Ordnung eines Mikrons oder größer ist, die Glieder mit ζ^2/R^2 vernachlässigen und schreiben:

$$(4a) \quad p_{fl} - p_{af} = -\frac{2\zeta(p - \bar{p}_T)}{R}.$$

Aus (3) und (4a) folgern wir also:

$$(5) \quad R : R_* = (p - \bar{p}_T) : (\bar{p}_N - \bar{p}_T).$$

Wollen wir keine Vernachlässigungen zulassen, so müssen wir feststellen, was wir unter Oberfläche und Einheit der Oberfläche einer gekrümmten Kapillarschicht verstehen sollen. Wir wählen hierfür die Kugelfläche vom Radius $R = (R_1 + R_2)/2$. Die Kapillarenergie H bezieht sich deshalb bei sehr starker Krümmung auf so viel kugelschalförmige Schichten gleicher Krümmung, daß die besagten Flächen (vom Radius R) eine Gesamtoberfläche Eins haben.

Nennen wir S die Oberfläche pro *Einheit der Maße* der Kapillarschicht(en). Durch jeden Punkt der kugelschalförmigen Kapillarschichten denken wir uns eine Kugelfläche konzentrisch mit den zugehörigen Tröpfchen. Ist pro Maßeinheit die Summe der Oberflächen homologer Kugelflächen S' und der bzw. Radius R' , so hat man also:

$$S' : S_1 = R'^2 : R_1^2,$$

wo S_1 die Gesamtoberfläche der Kugelflächen mit Radius R_1 darstellt. Betrachtet man nun die Kapillarenergie als das

1) Wie in meinen früheren Abhandlungen wird wieder

$$\frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_N dh = \bar{p}_N \quad \text{und} \quad \frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_T dh = \bar{p}_T$$

gesetzt.

Volumintegral der Abweichungen von dem Gesetz von Pascal, so hat man deshalb:

$$(6) \quad HS = \int_1^2 S' (p_N - p_T) dh.$$

Setzen wir $R' = R_1 + h$, so ist:

$$S' : S_1 = (R_1 + h)^2 : R_1^2$$

oder

$$S' = S_1 \left(1 + \frac{2h}{R_1} + \frac{h^2}{R_1^2} \right),$$

und setzen wir weiter:

$$\int_1^2 p_N dh^2 = p'_N \zeta^2, \quad \int_1^2 p_T dh^2 = p'_T \zeta^2 \quad (\text{vgl. oben}),$$

$$\int_1^2 p_N dh^3 = p''_N \zeta^3 \quad \text{und} \quad \int_1^2 p_T dh^3 = p''_T \zeta^3,$$

so findet man leicht:

$$(7) \quad H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta - \frac{\alpha \zeta^2}{R} + \frac{\beta \zeta^3}{R^2},$$

wo nun:

$$(8) \quad \begin{cases} \text{und} \\ \alpha = \bar{p}_N - \bar{p}_T - (p'_N - p'_T) \\ \beta = \frac{p_N - p_T}{4} + \frac{p''_N - p''_T}{3} - \frac{p'_N - p'_T}{2}. \end{cases}$$

Für den Wert $R = 1$ Mikron ist für Wasser bei Zimmertemperatur:

$$\frac{\zeta}{R} = \frac{1}{500} \text{ (rund) und deshalb } \frac{\zeta^2}{R} = 4 \cdot 10^{-6}.$$

Für Werte von R bis zu der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes können wir also setzen:

$$(9) \quad H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta - \frac{\alpha \zeta^2}{R}.$$

Daß für eine bestimmte Temperatur die Oberflächenspannung für einen bestimmten Körper immer von derselben Größenordnung ist, habe ich bereits gezeigt.¹⁾ Ich möchte aber bemerken, daß ich bei der Berechnung der Verhältnisse zwischen

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 29. p. 750. 1909.

den Oberflächenspannungen bzw. in der kugelschalförmigen Kapillarschicht, die ein Flüssigkeitströpfchen minimaler Größe begrenzt, und in der Kapillarschicht einer Dampfblase einen Rechenfehler gemacht habe, welcher aber nicht von Einfluß ist auf das Hauptresultat. Nur soll es heißen:

$$\frac{H_{df}}{H_{fl}} = 1,51 \text{ statt: } 1,77.$$

Solange wir aber keine zuverlässige Zustandsgleichung für die homogenen Phasen haben, können wir auf dem Gebiet der Kapillarität die Größen, welche mit dem Ausdruck für den thermischen Druck zusammenhängen, nicht genau berechnen.

Kraft (9) wird nun die Gleichung von Kelvin:

$$(10) \quad p_{fl} - p_{df} = \frac{2(\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta}{R_{\kappa}} - \frac{2\alpha \zeta^2}{R R_{\kappa}}.$$

Einen ganz strengen Ausdruck für die Differenz $p_{fl} - p_{df}$ erhalten wir aber auf folgende Weise.

Gleichung (2) schreiben wir in der Form:

$$(2a) \quad (R_1 + h) dp_N = -2(p_N - p_T) dh.$$

Durch Integration nach h finden wir also:

$$R_1(p_{df} - p_{fl}) + p_{df} \zeta - \int_1^2 p_N dh = -2 \int_1^2 p_N dh + 2 \int_1^2 p_T dh.$$

Nun ist $R_1 = R - \frac{1}{2} \zeta$; setzen wir weiter $(p_{fl} + p_{df})/2 = p$, so erhalten wir deshalb:

$$R(p_{df} - p_{fl}) - \frac{1}{2} \zeta (p_{df} + p_{fl}) = -\bar{p}_N \zeta + 2\bar{p}_T \zeta,$$

oder:

$$(11) \quad p_{fl} - p_{df} = \frac{(p + \bar{p}_N - 2\bar{p}_T) \zeta}{R}.$$

Ein Ausdruck also, wo die verwickelte Größe R_{κ} nicht auftritt. (\bar{p}_N und \bar{p}_T sind selbstverständlich wieder bzw.

$$\frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_N dh \quad \text{und} \quad \frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_T dh)$$

Für schwache Krümmungen kann man $p = \bar{p}_N$ setzen und wird (11)

$$p_{fl} - p_{df} = \frac{2(\bar{p}_N - \bar{p}_T) \xi}{R},$$

während (10) sich in diesem Falle ändert in:

$$p_n - p_{df} = \frac{2(\bar{p}_N - \bar{p}_T)\zeta}{R_n}.$$

In der Tat kann man in dem betrachteten Falle $R = R_n$ setzen.

§ 2. Verdampfungswärme und Oberflächenspannung.

Wir denken uns so viel kugelschalförmige Kapillarschichten gleicher Krümmung, daß sie zusammen eine Maßeinheit bilden. Hierbei denken wir uns diese Kapillarschichten als Teile von kugelschalförmigen Kapillarschichten, welche Flüssigkeitströpfchen von gleichem Radius begrenzen. Diese Teile denken wir uns durch Kegelflächen, konzentrisch mit den Tröpfchen, aus den Kapillarschichten ausgeschnitten. Wenn die zu betrachtenden Größen sich beziehen auf die homogenen flüssigen Phasen, so wollen wir sie durch den Index 1 andeuten, während wir für die homogenen dampfförmigen Phasen den Index 2 wählen. Wird das thermodynamische Potential durch μ angedeutet, so hat man also als Bedingung für das Gleichgewicht der Kapillarschichten:

$$(12) \quad \mu_1 = \mu_2 \quad \text{oder} \quad \varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1 = \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_2 v_2.$$

Bedeutet weiter r die Verdampfungswärme bei dem Übergang der flüssigen Phase im Innern der Tröpfchen zu der des Dampfes, so ist also:

$$(13) \quad r = T(\eta_2 - \eta_1) = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Die Materie der *gleichgekrümmten* Kapillarschichten ist bestimmt durch zwei Parameter. Für *eins* dieser Parameter wählen wir die Temperatur, während wir das zweite Parameter vorläufig unbestimmt lassen.

Durch Differentiation nach der Temperatur von (13) finden wir¹⁾:

$$(14) \quad \frac{dr}{dT} = \frac{d\varepsilon_2}{dT} - \frac{d\varepsilon_1}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT} - p_1 \frac{dv_1}{dT} + v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT}.$$

1) Die Differentiation denken wir uns bei konstantem zweiten Parameter. Die Differentialquotienten sind deshalb partiell.

Wird die spezifische Wärme bei konstantem zweiten Parameter durch c angedeutet, so ist weiter:

$$(15) \quad c_1 = \frac{d\varepsilon_1}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{d\varepsilon_2}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT}.$$

Deshalb:

$$\frac{dr}{dT} = c_2 - c_1 + v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT}.$$

Andererseits folgt aus:

$$(16) \quad \frac{r}{T} = \eta_2 - \eta_1 : \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_2 - c_1.$$

(15) und (16) geben also:

$$(17) \quad \frac{r}{T} = v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT}.$$

Für die *ebene* Kapillarschicht ist $p_1 = p_2 =$ gewöhnlichem Dampfdruck und man erhält die bekannte Gleichung:

$$\frac{r}{T} = (v_2 - v_1) \frac{dp_1}{dT},$$

wo jetzt p_1 den Dampfdruck in den *beiden* homogenen Phasen darstellt.

Gleichung (17) kann geschrieben werden:

$$(18) \quad \frac{2r}{T} = (v_2 - v_1) \left\{ \frac{dp_1}{dT} + \frac{dp_2}{dT} \right\} + (v_1 + v_2) \left(\frac{dp_2}{dT} - \frac{dp_1}{dT} \right).$$

Wählen wir nun als zweites Parameter den Radius R_κ der Kelvinschen Gleichung:

$$(19) \quad p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_\kappa},$$

so ist:

$$(20) \quad \frac{dp_1}{dT} - \frac{dp_2}{dT} = \frac{2}{R_\kappa} \frac{dH}{dT}$$

und (18) und (19) geben:

$$(21) \quad r = (v_2 - v) T \frac{dp}{dT} - \frac{v_1 + v_2}{R_\kappa} T \frac{dH}{dT}.$$

Für die *ebene* Kapillarschicht wird $R_\kappa = \infty$ und (21) wird:

$$r = (v_2 - v_1) T \frac{dp_1}{dT}.$$

Ist p' der Druck der theoretischen Isotherme und setzt man:

$$p = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_1^2 p' dv \quad \text{und} \quad v_2 - v_1 = u,$$

so hat man für die innere Verdampfungswärme r_i (vgl. (17)):

$$\begin{aligned} r_i &= r - p u = v_2 \left(T \frac{dp_2}{dT} - p_2 \right) - v_1 \left(T \frac{dp_1}{dT} - p_1 \right) \\ &= \frac{v_2 - v_1}{2} \left\{ T \frac{d(p_1 + p_2)}{dT} - (p_1 + p_2) \right\} \\ &\quad - \frac{v_1 + v_2}{2} \left\{ T \frac{d(p_1 - p_2)}{dT} - (p_1 - p_2) \right\}, \end{aligned}$$

oder mit Hilfe von (19) und (20)

$$(22) \quad r_i = u \left\{ T \frac{dp}{dT} - p \right\} + \frac{v_1 + v_2}{R_n} \left\{ H - T \frac{dH}{dT} \right\}.$$

Ist a der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes für den Molekulardruck $a \varrho^2$ und ist der thermische Druck von der Form $Tf(v)$, so ist:

$$(23) \quad r_i = \left(a - T \frac{da}{dT} \right) (\varrho_1 - \varrho_2)^2,$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 bzw. die Densitäten der flüssigen und dampfförmigen Phasen darstellen. (22) gibt also mit (23) für eine bestimmte Temperatur und Krümmung einen Zusammenhang zwischen v_1 , v_2 und:

$$T \frac{dp}{dT} - p \quad \text{und} \quad H - T \frac{dH}{dT}$$

(v_1 und v_2 sind abhängig voneinander; denn: $\mu_1 = \mu_2$).

Wie man mit Hilfe der Zustandsgleichung die Werte von v_1 und v_2 bei maximaler Krümmung für die Temperatur $T = \frac{3}{2} T_n$ berechnen kann, habe ich bereits gezeigt.²⁾ Gleichung (23) lehrt, daß für eine bestimmte Temperatur die innere Verdampfungswärme sich proportional der Differenz der Densitäten der beiden homogenen Phasen ändert. Berechnen wir für Äther bei der Temperatur $T = \frac{3}{2} T_n = 121,5^\circ \text{C}$. die innere

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 12. p. 288. 1893.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 29. p. 747. 1909.

Verdampfungswärme bei maximaler Krümmung mit Hilfe der schon vorher (l. c.) bestimmten Werte, so findet man:

$$\frac{r_i \text{ (maximale Krümmung)}}{\text{gewöhnliche innere Verdampfungswärme}} = \frac{0,6 - 0,15}{0,594 - 0,0366} = 0,75,$$

falls die Kapillarschicht ihre konvexe Seite nach dem Dampf hin wendet (Flüssigkeitströpfchen). In dem Falle, wo die flüssige Phase ihre konkave Seite nach dem Dampf hin wendet, erhalten wir dagegen (Dampfblase):

$$\frac{r_i \text{ (maximale Krümmung)}}{\text{gewöhnliche Verdampfungswärme}} = 0,64.$$

Bei der Berechnung der Wärmemenge, welche frei wird, wenn 1 g einer Flüssigkeit in der Form von Tröpfchen gleicher Krümmung in eine *ebene* „Flüssigkeitsfläche“ übergeführt wird, kann man auf Radien von der Ordnung eines Mikrons diese Wärmemenge betrachten als Änderung der Kapillarwärme. In dem Falle aber, wo der Radius des Tröpfchens nur wenige Millimikron beträgt, muß, wie obige Berechnungen lehren, wohl Rechnung getragen werden der Änderung der Dichte der homogenen Phasen im Innern des Tröpfchens.

Daß für eine bestimmte Temperatur die Kapillarkonstante H immer von derselben Größenordnung bleibt, habe ich bereits gezeigt.¹⁾

§ 3. Die Energiegleichung der Kapillarschicht.

Sind x und $1 - x$ die Quantitäten der Flüssigkeit und des Dampfes, welche ohne Volum- und Maßänderung die Kapillarschicht gebildet haben, und ist v das spezifische Volum der Kapillarschicht, so hat man:

$$\frac{x}{\varrho_1} + \frac{1 - x}{\varrho_2} = v,$$

oder

$$x = \frac{\varrho_1 - v \varrho_1 \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{v \varrho_1 \varrho_2 - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Pro Einheit der Maße der Kapillarschicht ist also die freie Energie, welche durch die homogenen Phasen geliefert wird:

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 29. p. 750. 1909.

$$\frac{q_1 - v q_1 q_2}{q_1 - q_2} (\mu_1 - p_1 v_1) + \frac{v q_1 q_2 - q_2}{q_1 - q_2} (\mu_2 - p_2 v_2) = \mu_1 \\ + \frac{p_2 - p_1}{q_1 - q_2} + v \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{v_2 - v_1}.$$

Setzen wir wie oben:

$$\frac{1}{v_2 - v_1} \int_1^2 p' dv \quad \text{oder} \quad \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1} = p,$$

so können wir also auch schreiben:

$$(24) \quad \mu_1 + \frac{p_2 - p_1}{q_1 - q_2} - p v.$$

Ist deshalb S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Maßeinheit, so wird die freie Energie gegeben durch:

$$(25) \quad \varepsilon - T\eta = \mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{q_1 - q_2} - p v + HS.$$

Denn, was man gewöhnlich die Kapillarenergie pro Einheit der Maße nennt und durch HS darstellt, ist die Differenz zwischen dem Wert von $\varepsilon - T\eta$ für die Kapillarschicht und dem Ausdruck (24).

Da $\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1 = \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_2 v_2 = \mu_1$, ist auch

$$\mu_1 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} + \frac{p_1 v_1 + p_2 v_2}{2}.$$

Nach einer einfachen Herleitung wird (25) also:

$$(26) \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T \left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} \right) + p \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) = HS.$$

Für eine ebene Kapillarschicht wird p der gewöhnliche Dampfdruck und gewinnen wir die bzw. Gleichung in diesem Falle zurück, wie schon vorher gefunden ist.¹⁾

Die Gleichung:

$$(27) \quad \eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S \frac{dH}{dT} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r}{uT},$$

wo $u = v_2 - v_1$ die Differenz zwischen den spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes darstellt, finden wir ganz

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 492. 1904.

2) l. c. p. 496 (Gleichung (37) und (38)). Bei der jetzigen Betrachtung wird das zweite Parameter als eine Konstante betrachtet.

auf ähnliche Weise wie vorher die bzw. Gleichung für die *ebene* Kapillarschicht. Während die ebene Kapillarschicht aber durch *ein* Parameter vollkommen bestimmt ist, so müssen wir hier zwei Parameter betrachten. Der Quotient dH/dT ist also hier partiell (bei konstantem zweiten Parameter).

Aus Gleichung (26) und (27) finden wir auf folgende Weise die Energiegleichung.

Durch Differentiation von (26) finden wir:

$$(28) \quad \begin{cases} d\varepsilon - T d\eta - \frac{1}{2}(d\varepsilon_1 - T d\eta_1) - \frac{1}{2}(d\varepsilon_2 - T d\eta_2) \\ \quad - \left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right) dT + d\left\{p\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\right\} \\ \quad = H dS + S dH. \end{cases}$$

Durch Substitution des Ausdruckes (27) für

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2},$$

während:

$$(28a) \quad \begin{cases} d\varepsilon_1 - T d\eta_1 = -p_1 dv_1 \quad \text{und} \quad d\varepsilon_2 - T d\eta_2 = -p_2 dv_2: \\ \left\{ d\varepsilon - T d\eta - H dS = -\frac{1}{2}p_1 dv_1 - \frac{1}{2}p_2 dv_2 \right. \\ \quad \left. + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \left(\frac{r}{uT} dT - dp\right) - p d\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \right\}. \end{cases}$$

Die Identität:

$$p - p = \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \frac{p_1 - p_2}{2} \quad \left(p = \frac{p_1 + p_2}{2} \right)$$

gibt weiter durch Differentiation nach T bei konstantem zweiten Parameter:

$$(29) \quad \frac{d(p - p)}{dT} = \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \frac{d}{dT} \left(\frac{p_1 - p_2}{2} \right) + \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{d}{dT} \left\{ \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right\},$$

während oben gefunden ist:

$$(18) \quad \frac{2r}{T} = (v_2 - v_1) \left\{ \frac{dp_1}{dT} + \frac{dp_2}{dT} \right\} + (v_1 + v_2) \left(\frac{dp_1}{dT} - \frac{dp_2}{dT} \right),$$

(29) und (18) geben also:

$$(30) \quad \frac{r}{uT} - \frac{dp}{dT} = \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right).$$

Durch Substitution in (28a):

$$d\varepsilon - T d\eta - H dS = \frac{1}{2}(p - p_1) dv_1 + \frac{1}{2}(p - p_2) dv_2 \\ + \frac{p_1 - p_2}{2} v d\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right) \\ - \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{v_1 + v_2}{2} d\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right) + \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} dv - p dv, \quad (32)$$

Weiter ist:

$$p_1 - p = p_1 - \frac{p_2 r_2 - p_1 r_1}{r_2 - r_1} = \frac{r_2}{r_2 - r_1} (p_1 - p_2)$$

und ebenso:

$$p_2 - p = \frac{v_1}{r_2 - r_1} (p_1 - p_2).$$

Wir erhalten also:

$$T d\eta = d\varepsilon + p dv - H dS \\ + \frac{p_1 - p_2}{2} \left\{ \frac{r_2 dv_1 + v_1 dr_2}{v_2 - r_1} + \frac{r_1 + v_2}{2} d\left(\frac{v_1 + v_2}{r_2 - r_1}\right) - d\left(v \frac{v_1 + v_2}{r_2 - r_1}\right) \right\}.$$

Nun ist:

$$\frac{r_2 dv_1 + v_1 dr_2}{v_2 - r_1} + \frac{r_1 + v_2}{2} d\left(\frac{v_1 + r_2}{r_2 - r_1}\right) = d\left(\frac{2 r_1 r_2}{r_2 - r_1}\right).$$

Die Energiegleichung für die gekrümmte Kapillarschicht wird deshalb:

$$(31) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - H dS + \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{ \frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right\}. \quad (33)$$

Für die *ebene* Kapillarschicht ist $p_1 = p_2$ gleich gewöhnlichem Dampfdruck und (31) wird in diesem Falle:

$$(32) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - H dS,$$

wo $p = p_1 = p_2 =$ Dampfdruck.

Diese Energiegleichung für die *ebene* Kapillarschicht läßt sich auch einfach unmittelbar ableiten. Ist ζ die Dicke der Kapillarschicht und stellt p den Dampfdruck dar, so ist $S p d\zeta$ die durch p geleistete Arbeit, während $\bar{p}_T \zeta dS$ die durch \bar{p}_T gelieferte Arbeit darstellt. Deshalb:

$$T d\eta = d\varepsilon + S p d\zeta + \bar{p}_T \zeta dS.$$

Für die Kapillarenergie haben weiter:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta,$$

oder da p_N für jeden Punkt der *ebenen* Kapillarschicht denselben Wert p hat:

$$H = (p - \bar{p}_T) \zeta.$$

Auch ist $v = \zeta S$. Deshalb:

$$S p d\zeta = p dv - p \zeta dS$$

und der Ausdruck für $T d\eta$ wird:

$$(32) \quad \begin{cases} T d\eta = d\varepsilon + p dv - p \zeta dS + \bar{p}_T \zeta dS \\ \quad = d\varepsilon + p dv - (p - \bar{p}_T) \zeta dS = d\varepsilon + p dv - H dS. \end{cases}$$

Die unmittelbare Ableitung der Energiegleichung für die gekrümmte (kugelschalförmige) Kapillarschicht wird nicht einfach. Wenn ich die Glieder von der Ordnung ζ^2/R^2 gegen Eins vernachlässige, wird sie:

$$T d\eta = d\varepsilon + p (S d\zeta + \zeta dS) - \zeta (\bar{p}_N - \bar{p}_T) dS,$$

aber nun ist nicht

$$v = S \zeta \quad \text{oder} \quad dv = S d\zeta + \zeta dS$$

und ebensowenig ist:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta.$$

Für eine Kugelschale wird:

$$v = S \zeta + \frac{1}{3} S \frac{\zeta^3}{R}.$$

Wird weiter $p_1 - p_2$ durch $2H/R$, so finde ich jetzt:

$$(33) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - \frac{R}{R_\kappa} H dS - \frac{1}{3} \frac{\zeta^2}{R} p dS - \frac{2}{3} \frac{S \zeta}{R} p d\zeta.$$

wo wieder

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Für eine ebene Kapillarschicht wird (33) selbstverständlich wieder:

$$(32) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - H dS.$$

§ 4. Die zylindrische Kapillarschicht.

Wir betrachten die zylindrische Kapillarschicht als eine Röhre unter dem Einfluß des inneren Druckes p_1 der flüssigen Phase und des äußeren Druckes p_2 . Ist z die Gesamtlänge der zylindrischen Kapillarschichten gleicher Krümmung zur Gesamtmasse Eins, so gibt die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$(34) \quad 2 R_1 z p_1 - 2 R_2 z p_2 = - z \int_1^2 p_T dh,$$

oder:

$$2(R - \frac{1}{2}\zeta)p_1 - 2(R + \frac{1}{2}\zeta)p_2 = -\bar{p}_T \zeta,$$

oder:

$$(35) \quad p_1 - p_2 = \frac{\zeta(p - \bar{p}_T)}{R},$$

wo R wieder die halbe Summe des inneren bzw. äußeren Radius darstellt. Gleichung (35) kann auch auf folgende Weise abgeleitet werden.

Da für eine zylindrische Kapillarschicht die Krümmung $1/R$ ist und also nur die Hälfte von der Krümmung einer kugelschalenförmigen Kapillarschicht, so haben wir statt Gleichung (2a) oben:

$$(2b) \quad dp_N(R_1 + h) = -(p_N - p_T)dh,$$

oder durch Integration nach h :

$$R_1(p_2 - p_1) + \zeta p_2 - \int_1^2 p_N dh = - \int_1^2 p_N dh + \int_1^2 p_T dh,$$

oder wenn wir

$$\int_1^2 p_N dh = \zeta \bar{p}_N \quad \text{und} \quad \int_1^2 p_T dh = \zeta \bar{p}_T,$$

setzen:

$$(35) \quad R(p_1 - p_2) = \zeta(p - \bar{p}_T).$$

Die Kapillarschicht ist durch zwei Parameter bestimmt. Wir denken uns die Temperatur als *veränderliches* und $R = R_1 + R_2/2$ als *konstantes* Parameter. Die Arbeit bzw. durch p_2 und p_1 geleistet, wird:

$$\frac{1}{2} S_2 p_2 d\zeta + \frac{1}{2} S_1 p_1 d\zeta$$

oder da:

$$S_2 = S \left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right) \quad \text{und} \quad S_1 = S_2 \left(1 + \frac{\zeta}{2R}\right)$$

$$p S d\zeta + \frac{\zeta}{4R} S d\zeta (p_2 - p_1).$$

Für die Arbeit, durch den Druck p_T *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht geleistet, finden wir weiter:

$$\sum dS_1 p_T dh \left(1 + \frac{h}{R_1}\right) = dS \left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right) \zeta \bar{p}_T + \frac{dS}{2R} p_T' \zeta^2,$$

wo:

$$p_T' \zeta^2 = \int_1^2 p_T dh^2.$$

Die ganze äußere Arbeit wird deshalb:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} p S d\zeta - \frac{\zeta}{4R} S d\zeta (p_1 - p_2) \\ + dS \left(1 - \frac{\zeta}{2R} \right) \zeta \bar{p}_T + \frac{dS}{2R} p'_T \zeta^2, \end{aligned} \right.$$

Durch Multiplikation von (2b) durch h und Integration findet man leicht:

$$(37) \quad R(p_2 - \bar{p}_N) + \frac{1}{2} \zeta \bar{p}_N + \frac{1}{2} \zeta p_2 = \frac{1}{2} p'_N \zeta + \frac{1}{2} p'_T \zeta,$$

wo:

$$p'_N = \frac{1}{\zeta^2} \int_1^2 p_N dh^2.$$

Die Kapillarenergie pro Einheit der *Maße*, oder das *Volum*-integral der Abweichung von dem Gesetz von Pascal, wird:

$$HS = \int_1^2 S' (p_N - p_T) dh = S \left(1 - \frac{\zeta}{2R} \right) \zeta (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \\ + \frac{S}{2R} \zeta^2 (p'_N - p'_T).$$

Deshalb:

$$H = \zeta (\bar{p}_N - \bar{p}_T) - \frac{\zeta^2}{2R} \{ (\bar{p}_N - p'_T) - (p'_N - \bar{p}_T) \}.$$

Durch Elimination von p'_N zwischen (37) und (38) findet man:

$$(39) \quad \zeta p'_T = (R + \frac{1}{2} \zeta) p_2 - (R - \frac{1}{2} \zeta) \bar{p}_T - \frac{R}{\zeta} H.$$

Weiter ist:

$$(35) \quad \bar{p}_T \zeta = (R + \frac{1}{2} \zeta) p_2 - (R - \frac{1}{2} \zeta) p_1.$$

Durch Substitution dieser Werte für p'_T und \bar{p}_T wird schließlich der Ausdruck für die geleistete Arbeit:

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} p (S d\zeta + \zeta dS) - \frac{1}{2} H dS - \frac{1}{2} R dS (p_1 - p_2) \\ - \frac{\zeta}{8R} (p_1 - p_2) \{ 2 S d\zeta + \zeta dS \}. \end{aligned} \right.$$

Nun ist:

$$v = \pi (R_2^2 - R_1^2) z = \pi \zeta (R_1 + R_2) z = 2 \pi \zeta R z = S \zeta,$$

oder:

$$dv = S d\zeta + \zeta dS.$$

Der Ausdruck (40) wird also, wenn $p_1 - p_2$ durch H/R_n ersetzt wird:

$$(41) \quad p dv - \frac{1}{2} H \frac{R_n + R}{R_n} dS - \frac{HS}{4R R_n} \zeta dv + \frac{\zeta^2}{8R R_n} H dS.$$

Die letzten zwei Glieder sind von der Ordnung

$$\frac{\zeta^2}{R^2} H dS \quad \text{und} \quad \frac{\zeta^2}{R^2} S H dS$$

und können deshalb für Werte von R gleich oder größer als eine Wellenlänge des Lichtes gegen die ersten zwei vernachlässigt werden. Dadurch wird die Energiegleichung:

$$(41a) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - \frac{1}{2} H \left(1 + \frac{R}{R_N}\right) dS.$$

Die Betrachtungen über die kugelschalförmige Kapillarschicht in § 3, welche uns Gleichung (26) und (27) geliefert haben, können auch auf eine zylindrische Kapillarschicht angewendet werden, und ganz auf dieselbe Weise, wie in § 3, finden wir wieder:

$$(31) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - H dS + \frac{p_1 - p_2}{2} d \left\{ \frac{2v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right\},$$

während (40) die Energiegleichung in der folgenden Form gibt:

$$(42) \quad T d\eta = d\varepsilon + p dv - \frac{1}{2} H \frac{R_N + R}{R_N} dS - \frac{p_1 - p_2}{2} \cdot \frac{1}{4R} d\{\zeta v\}.$$

In (31) und (42) muß R als eine Konstante betrachtet werden. Nun ist:

$$p_1 - p_2 = \frac{H}{R_N}$$

und ebenso:

$$(35) \quad p_1 - p_2 = \frac{(p - p_T) \zeta}{R}.$$

Für Krümmungen, wie sie hier betrachtet werden, kann man weiter für die Kapillarkonstante setzen:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta,$$

was darauf hinauskommt, daß man p durch \bar{p}_N ersetzt.

Deshalb:

$$(43) \quad p_1 - p_2 = \frac{(\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta}{R}.$$

(35) und (43) geben also:

$$(44) \quad \frac{R_N - R}{\zeta} = \frac{\bar{p}_N - p}{p_1 - p_2}.$$

Bei der Bildung der Maßeinheit der Kapillarschicht waren die Quantitäten Flüssigkeit und Dampf, welche die Materie der Kapillarschicht geliefert haben (vgl. oben):

$$\frac{q_1 - v q_1 q_2}{q_1 - q_2} \quad \text{und} \quad \frac{v q_1 q_2 - q_2}{q_1 - q_2}.$$

Die verloren gegangene freie Energie ist also:

$$- \left\{ \frac{\varrho_1 - v \varrho_1 \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} p_1 v_1 + \frac{v \varrho_1 \varrho_2 - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} p_2 v_2 \right\} \\ = - \left\{ \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + p v \right\} \cdot (\text{vgl. (24)}).$$

Stellt $\bar{\varrho}$ den mittleren Wert der Dichte der Kapillarschicht dar, d. h. ist $\bar{\varrho} = 1/v$, so können wir den letzten Ausdruck auch schreiben:

$$- \left\{ p + \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2} (p_1 - p_2) \right\} v.$$

Wenn \bar{p}_T den mittleren Druck *parallel* der Oberfläche darstellt, können wir $-\bar{p}_T v$ betrachten als die *gewonnene* freie Energie pro Einheit der Maße. Die Änderung der freien Energie bei der Bildung der Kapillarschicht, d. h. die Kapillarenergie HS pro Einheit der Maße wird deshalb:

$$HS = \left\{ p + \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2} (p_1 - p_2) - \bar{p}_T \right\} v.$$

Andererseits ist:

$$HS = (\bar{p}_N - \bar{p}_T).$$

Deshalb:

$$(45) \quad \bar{p}_N - p = \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2} (p_1 - p_2).$$

Mit Hilfe der Identität:

$$p = p + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} (p_1 - p_2)$$

findet man also:

$$(46) \quad \frac{\bar{p}_N - p}{p_1 - p_2} = \frac{\bar{\varrho} - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2},$$

(46) und (44) geben:

$$(47) \quad \frac{R_N - R}{\zeta} = \frac{\bar{\varrho} - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

In dem Falle, wo die Kapillarschicht ihre *konkave* Seite nach dem Dampf hin wendet, findet man auf ähnliche Weise:

$$(48) \quad \frac{R_N - R}{\zeta} = \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Mathematische Bezeichnungen in diesem Memoire.

ζ = Dicke der Kapillarschicht; $\frac{dh}{dz}$ = Diff. einer Strecke senkrecht zu der Oberfläche. Deshalb: $\int_1^2 dh = \zeta$.

R_1 und R_2 = Radien bzw. der inneren und äußeren Kugelfläche einer kugelschalförmigen Kapillarschicht.

$R = \frac{R_1 + R_2}{2}$. Für die zylindrische Kapillarschicht haben die Größen R_1 , R_2 und R analoge Bedeutung.

S = Gesamtoberfläche der Kugelflächen (bzw. Zylinderflächen) gleicher Radius R , so daß die Gesamtmasse der kugelschalförmigen Kapillarschichten eine Einheit ist. Wir nennen einfach S die Oberfläche der gekrümmten Kapillarschicht pro Maßeinheit.

v = spez. Volum der Kapillarschicht. $1/v = \bar{\rho}$ = mittlere Dichte der Kapillarschicht.

p_1 oder p_l = Druck in der flüssigen homogenen Phase.

p_2 oder p_d = Druck in der dampfförmigen Phase.

v_1 = spez. Volum der flüssigen Phase; ρ_1 = ihre Dichte.

v_2 = spez. Volum der dampfförmigen Phase; ρ_2 = ihre Dichte.

$v_2 - v_1 = u$; $\frac{p_1 + p_2}{2} = p$; p' = Druck der theoretischen Isotherme.

$p = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_1^2 p' dv$ = mittlerer Druck = $\frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}$; r = Verdampfungswärme.

r_i = innere Verdampfungswärme oder Differenz der Energien der beiden homogenen Phasen. Deshalb: $r = r_i + p u$.

ε_1 und ε_2 = bzw. die Energie der flüssigen und dampfförmigen Phase.

Also: $r_i = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

η_1 und η_2 = bzw. die Entropien dieser Phasen. Deshalb: $r = T(\eta_2 - \eta_1)$.

μ_1 und μ_2 = bzw. die thermodynamischen Potentiale.

R_K = der Radius in der Gleichung von Kelvin: $p_1 - p_2 = \pm 2 H/R_K$
 (R_K ist verschieden von $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$).

H = die sogenannte Oberflächenenergie oder die bei der Bildung der bzw. Kapillarschicht gewonnene freie Energie pro Einheit der Oberfläche (oder Konstante von Laplace).

p_N = Druck in einem Punkt der Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche.

p_T = Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht.

$\bar{p}_N = \frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_N dh$; $\bar{p}_T = \frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_T dh$;

$\bar{p}'_N = \frac{1}{\zeta^2} \int_1^2 p_N dh^2$; $\bar{p}'_T = \frac{1}{\zeta^2} \int_1^2 p'_T dh^2$.

Zusammenfassung.

1. Für Werte von R bis zu der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes können wir für die Oberflächenenergie einer kugelschalförmigen Kapillarschicht setzen:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta - \frac{\alpha \zeta^2}{R},$$

wo α von der Ordnung

$$\bar{p}_N - \bar{p}_T \text{ ist.}$$

2. Mit derselben Annäherung gibt die Gleichung von Kelvin also:

$$p_{fl} - p_{af} = \frac{2(\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta}{R_N} - \frac{2\alpha \zeta^2}{R R_N}.$$

3. Vollkommen streng ist für jede Größenordnung von R :

$$p_{fl} - p_{af} = \frac{(\bar{p} + \bar{p}_N - 2\bar{p}_T) \zeta}{R}.$$

4. Für schwache Krümmungen kann man $\bar{p} = \bar{p}_N$ setzen also:

$$p_{fl} - p_{af} = \frac{2(\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta}{R} \quad \text{und} \quad = \frac{2(\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta}{R_N},$$

oder:

$$R = R_N.$$

5. Für die Verdampfungswärme hat man:

$$r = v_2 T \frac{dp_2}{dT} - v_1 T \frac{dp_1}{dT},$$

wo dp_2/dT und dp_1/dT partielle Differentialquotienten nach der Temperatur sind (zweites Parameter = Konstanz).

Für die ebene Kapillarschicht ist

$$p_1 = p_2 \quad \text{und} \quad \frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT}.$$

Deshalb:

$$r = (v_2 - v_1) T \frac{dp_1}{dT} \quad (\text{Clapeyron 1834, Clausius 1850}).$$

Wählen wir als zweites Parameter R_N , so ist:

$$r = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT} - \frac{v_1 + v_2}{R_N} T \frac{dH}{dT}$$

und

$$r_i = (v_2 - v_1) \left(T \frac{dp}{dT} - \bar{p} \right) + \frac{v_1 + v_2}{R_N} \left\{ H - T \frac{dH}{dT} \right\}.$$

6. Bei der Berechnung der Wärmemenge, welche frei wird, wenn 1 g einer Flüssigkeit in der Form von Tröpfchen gleicher Krümmung in eine ebene „Flüssigkeitsfläche“ übergeführt wird, muß in dem Falle, wo der Radius des Tröpfchens nur wenige Millimikron beträgt, auch Rechnung getragen werden der Änderung der Dichte der *homogenen* Phasen.

7. Für die gekrümmte Kapillarschicht hat man die beiden Energiegleichungen:

$$s - \frac{s_1 + s_2}{2} - T \left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} \right) + p \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) = HS$$

und

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S \frac{dH}{dT} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r}{uT}.$$

Weiter als Folge der zwei letzteren:

$$Td\eta = d\varepsilon + p dv - HdS + \frac{p_1 - p_2}{2} d \left\{ \frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{r_1 + r_2}{r_2 - r_1} \right\}$$

(zweites Parameter = Konstanz).

Für die ebene Kapillarschicht ist $p_1 = p_2$. Deshalb:

$$Td\eta = d\varepsilon + p dv - HdS,$$

oder für die spezifische Wärme:

$$c = \frac{d\varepsilon}{dT} + p \frac{dv}{dT} - H \frac{dS}{dT}.$$

(Eingegangen 17. März 1910.)

2. Elektronentheoretische Studien an metallischen festen Lösungen¹⁾; von Rudolf Schenck.

Das Wiedemann und Franzsche Gesetz von der Konstanz des Verhältnisses zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit bei Metallen spielt bekanntlich in der Elektronentheorie dieser Stoffe eine sehr wesentliche Rolle. Seine Herleitung aus den Anschauungen, welche man sich über den Mechanismus der Strom- und Wärmeleitung durch die freien Elektronen gemacht hat, bildet einen Glanzpunkt der Theorie. Vermag sie doch nicht allein über die Unabhängigkeit des Leitfähigkeitsquotienten von der Natur der Metalle, sondern auch über die Proportionalität dieser Größe zu der absoluten Temperatur Rechenschaft zu geben.

Die Unabhängigkeit des Leitfähigkeitsverhältnisses von der Natur der Metalle freilich ist keine strenge. Alle Beobachter haben gefunden, daß bei einer gegebenen Temperatur die Zahlenwerte des Verhältnisses für die verschiedenen Metalle voneinander und von dem theoretischen Werte Drudes²⁾ bzw. Reinganums³⁾ abweichen. Bei den meisten reinen Metallen bewegt sich das Leitverhältnis für 18° zwischen den Grenzen $665 \cdot 10^{-8}$ und $735 \cdot 10^{-8}$, wenn man die Wärmeleitfähigkeit in Wattsekunden/Zentimeter \times Zentesimalgrad, die elektrische Leitfähigkeit in reziproken Ohm ausdrückt, wie dies die Herren Jaeger und Diesselhorst⁴⁾ bei ihren Untersuchungen getan haben. Ein kleiner Wert von $636 \cdot 10^{-8}$ findet sich beim

1) Zur Prüfung der Theorie sind von Hrn. Dr.-Ing. Hardebeck eine Reihe von Messungen ausgeführt worden, welche hier vielfach benutzt worden sind. Ausführliches findet der Leser in der Dr.-Ing.-Dissertation: C. Hardebeck, „Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetze von Wiedemann und Franz.“ Aachen 1909.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900.

3) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 2. p. 398. 1900.

4) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissenschaftl. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt III. p. 269.

Aluminium, höhere bei den Metallen der Platingruppe, beim Eisen und vor allen Dingen ein extrem hoher Wert beim Wismut ($964 \cdot 10^{-9}$). Die Gründe für diese Abweichungen von den normalen Werten sind noch nicht in voll befriedigender Weise aufgeklärt, wenn es auch an Versuchen, die Ursachen der Differenzen zu finden, nicht gefehlt hat.¹⁾

Aussichtsreicher schien es uns zu sein, den Ursachen der starken Vergrößerung des Leitfähigkeitsverhältnisses, wie sie bei Legierungen häufig auftritt, nachzuforschen. In neuerer Zeit haben außer Jaeger und Diesselhorst die Herren E. Grüneisen²⁾ und F. A. Schulze³⁾ Messungen an Legierungen angestellt und es ist möglich, aus einer Zusammenstellung des Beobachtungsmateriales wichtige Schlüsse auf die Vorbedingung für das Auftreten der Erhöhung zu ziehen. Wir stellen die Ergebnisse der Beobachtungen an Legierungen in der folgenden Tabelle mit den an den Hauptkomponenten der Mischung gemachten zusammen. Die Werte λ/σ sind sämtlich auf die oben angegebenen Einheiten umgerechnet und beziehen sich auf die Temperatur 18° .

Legierung	Zusammensetzung in Prozenten	λ/σ	Beobachter
Gold	rein	$709 \cdot 10^{-8}$	Jaeger u. Diesselhorst
Gold (legiert)	0,1 Te; 0,1 Cu	727 "	
Kupfer	rein	665 "	
Rotguß	85,7 Cu; 7,15 Zn; 6,39 Cu; 0,58 Ni	757 "	
Konstantan	60 Cu; 40 Ni	1106 "	
Manganin	84 Cu; 4 Ni; 12 Mn	914 "	
Eisen I	0,1 C; übrige Bestandteile unbekannt	802 "	
Eisen II	99,5 Fe; 0,1 C; 0,2 Si; 0,1 Mn	838 "	
Stahl	1,0 C; übrige Bestandteile unbekannt	903 "	
Kupfer	rein	682 "	E. Grüneisen
"	Spuren Arsen	746 "	
"	viel Arsen	830 "	
Kupfer-Nickel	54 Cu; 46 Ni	1018 "	

1) Vgl. J. Koenigsberger, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 3. p. 187. 1906.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 3. p. 71. 1900.

3) F. A. Schulze, Habilitationsschrift, Marburg 1902.

Legierung	Zusammensetzung in Prozenten		λ/σ	Beob- achter
Eisen (legiert)	I	0,105 C; 0,015 Si; 0,06 Mn; 0,03 P; 0,015 S	723.10 ⁻⁸	E. Grüneisen
	II	0,57 C; 0,21 Si; 0,12 Mn; 0,012 P; 0,042 S	848 "	
	III	0,99 C; 0,06 Si; 0,12 Mn; 0,005 P; 0,025 S	840 "	
	IV	1,50 C; 0,05 Si; 0,19 Mn; 0,01 P; 0,025 S	903 "	
Wismut-Blei	100,00 Bi; 0,00 Pb		964 "	F. A. Schulze
"	99,24 " ; 0,76 "		939 "	
"	97,31 " ; 2,69 "		1101 "	
"	97,71 " ; 8,29 "		989 "	
"	57,70 " ; 42,30 "		771 "	
"	25,23 " ; 74,77 "		670 "	
"	5,59 " ; 94,41 "		725 "	
"	0,00 " ; 100,00 "		715 "	
Wismut-Zinn	100,00 " ; 0,00 Sn		964 "	
"	99,05 " ; 0,95 "		1039 "	
"	90,26 " ; 9,74 "		1080 "	
"	76,13 " ; 23,87 "		838 "	
"	49,90 " ; 50,10 "		784 "	
"	24,90 " ; 76,10 "		692 "	
"	4,27 " ; 96,73 "		741 "	
"	0,00 " ; 100,00 "		735 "	
Zink-Zinn	100,00 Zn; 0,00 Sn		672 "	
"	70,19 " ; 29,81 "		706 "	
"	53,83 " ; 46,17 "		722 "	
"	36,95 " ; 63,05 "		706 "	
"	23,34 " ; 76,66 "		739 "	
"	12,78 " ; 87,22 "		710 "	
"	8,93 " ; 92,07 "		710 "	
"	0,00 " ; 100,00 "		735 "	

Aus der Tabelle läßt sich entnehmen, daß nicht unter allen Umständen die Legierung eine starke Erhöhung des Leitfähigkeitsquotienten bedingt. Bei den Zink-Zinnlegierungen z. B. liegen die Werte zwischen denen der Komponenten, und ähnlich sind die Verhältnisse bei den blei- und zinnreichen Wismutlegierungen. Besonders auffallende Erhöhungen dagegen zeigen sich bei Konstantan, Manganin und Stahl. Es sind also offenbar mehrere Gruppen von Legierungen zu unterscheiden, solche, bei denen der Wert von λ/σ sich angenähert

aus denen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen läßt und solche, bei denen der Leitfähigkeitsquotient kräftigere Steigerungen erfährt.

Die letzte Gruppe ist identisch mit der Gruppe von Legierungen, deren elektrische Leitfähigkeit verglichen mit der ihrer Komponenten auffallend klein ist und der die bekanntesten Widerstandslegierungen angehören. Schon Matthiesen¹⁾ hatte bei seinen Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen die Tatsache beobachtet, daß bei einigen Metallen bereits sehr geringe Zusätze von anderen Metallen eine ganz auffallende Verminderung der Leitfähigkeit hervorrufen. Bei anderen hingegen setzt sich die Leitfähigkeit völlig additiv aus der ihrer Bestandteile zusammen.

Im Laufe der letzten Jahre hat man sich mit der Frage nach dem inneren Grunde der Verschiedenheit dieser beiden Legierungsgruppen beschäftigt und die Verwendung metallographischer Methoden hat es ermöglicht, die Verschiedenheit im elektrischen Verhalten auf Verschiedenheiten in der Struktur zurückzuführen. Zuerst hat Le Chatelier²⁾ darauf hingewiesen, daß starke Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Bildung von Mischkristallen, von festen Lösungen der einen Komponente in der andern, Hand in Hand geht, während die Legierungen mit additiver Leitfähigkeit aus Konglomeraten der Bestandteile bestehen. An der Hand eines sehr großen metallographischen Materiales hat dann W. Guertler³⁾ die Allgemeingültigkeit der Le Chatelierschen Vermutungen bestätigt, so daß wir auch die Abweichungen, welche Legierungen in bezug auf das Gesetz von Wiedemann und Franz zeigen, darauf zurückführen müssen, daß die Bestandteile der Legierung sich im festen Zustande ineinander lösen, daß sie Mischkristalle miteinander bilden.

Mit dieser Erkenntnis ist natürlich das Problem, welches wir uns gestellt haben, noch nicht gelöst, es ist aber auf ein anderes zurückgeführt, welches lautet: „Aus welchen Gründen ruft die Anwesenheit gelöster fremder Moleküle innerhalb eines

1) Matthiesen, Pogg. Ann. 110. p. 222. 1860.

2) Le Chatelier, Revue général des Sciences 6. p. 529. 1895.

3) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51. p. 397. 1906; 54. p. 58. 1907.

festen metallischen Lösungsmittels eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit und eine Vergrößerung des Verhältnisses der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen hervor?

Dieses Problem ist offenbar ein elektronentheoretisches, und wir wollen versuchen, seine Lösung zu finden, indem wir ausgehen von der Elektronentheorie der Metalle in der Form, wie sie uns P. Drude hinterlassen hat. Sie ist durch die Annahme charakterisiert, daß die Leitung der Elektrizität sowohl wie die der Wärme in Metallen durch freie Elektronen bewirkt wird und daß auf die Elektronen die Sätze der kinetischen Gastheorie anwendbar sind. Dabei wollen wir nur eine Art von Leitungselektronen annehmen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle hängt nach dieser Theorie von zwei Faktoren ab, von der Konzentration der Leitungselektronen und von den Reibungswiderständen, denen sie in dem metallischen Medium begegnen. Wenn wir nun bei festen metallischen Lösungen mit wachsender Konzentration des Zusatzes eine Vergrößerung des Widerstandes auftreten sehen, so können wir diese Verschiebung offenbar entweder auf eine Verminderung der Elektronenkonzentration oder auf die Vergrößerung der Reibungswiderstände zurückführen.

Hr. Riecke¹⁾ neigt dazu, den ersten Faktor als den ausschlaggebenden anzusehen und die an Mischkristallen beobachtete Verminderung der Leitfähigkeit durch eine Bindung vorher freier Elektronen zu erklären.

Indessen lassen sich, wie ich²⁾ bereits früher dargetan habe, mehrere Tatsachen anführen, welche mit dieser Anschauung nicht in Einklang zu bringen sind. Über das Verhältnis zwischen der Elektronenkonzentration der Legierung und der des reinen metallischen Lösungsmittels können wir uns auf verschiedene Weise orientieren; einmal mit Hilfe der thermoelektrischen Größen von Thermoelementen, welche aus der Legierung und der reinen Komponente zusammengesetzt sind und zweitens durch Vergleichung der optischen Konstanten der beiden Materialien.

Aus den thermoelektrischen Beobachtungsergebnissen, welche wir in der folgenden Tabelle zusammenstellen, läßt sich ent-

1) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektrochemie 15. p. 473. 1909.

2) R. Schenck, Physik. Zeitschr. 8. p. 239. 1907.

nehmen, daß an der warmen Lötstelle meist die Legierung positiv gegen das Lösungsmittel geladen ist.

Thermokräfte: Mischkristalle-reines Lösungsmittel.

Legierung in Prozenten	Lösungs- mittel	$d\pi : dT$		Beob- achter
		18°	100°	
		Mikrovolt		
Konstantan; 60 Cu, 40 Ni	Kupfer	+ 39,2	+ 41,6	Jaeger u. Diesel- horst
Manganin; 84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	"	+ 1,6	+ 1,4	
Gold (unrein); 0,1 Fe, 0,1 Cu	Gold	+ 3,9	+ 2,9	
Stahl; 1,0 C	Eisen I	+ 4,3	+ 2,8	Feußner u. Lindeck
Kupfer-Nickel; 89,85 Cu, 10,04 Ni	Kupfer	+ 21,8	—	
" ; 79,76 Cu, 20,04 Ni	"	+ 29,1	—	
" ; 7,95 Cu, 89,46 Ni	Nickel	+ 7,4	—	
" ; 3,86 Cu, 93,06 Ni	"	+ 4,0	—	Holborn u. Day
Platin-Palladium; 90 Pt, 10 Pd	Platin	—	+ 3,0	
Platin-Rhodium; 90 Pt, 10 Rh	"	—	+ 6,0	
Platin-Ruthenium; 90 Pt, 10 Ru	"	—	+ 7,5	
Palladium-Platin; 90 Pd, 10 Pt	Palladium	—	+ 4,0	

Nach den bisherigen elektronentheoretischen Vorstellungen über das Zustandekommen von Thermokräften bei Metallpaaren läßt sich aus dieser Tatsache ableiten, daß die Mischkristalle reicher an freien Elektronen sind als die entsprechenden reinen Lösungsmittel. Indes ist dieser Schluß kein zwingender, denn wie wir weiter unten sehen werden (vgl. p. 276), liegen bei den Mischkristallen besondere Verhältnisse vor. Da bei ihnen nicht nur die Elektronenzahl, sondern auch die kinetischen Verhältnisse maßgebend für das thermoelektrische Verhalten zu sein scheinen, so könnte man sich Fälle vorstellen, in denen eine elektronenärmere Legierung sich positiv gegen ein elektronenreicheres Metall lädt.

Daher war es erwünscht auf andere Weise etwas über das Verhältnis zwischen der Elektronenkonzentration der Mischkristalle und der des reinen Lösungsmittels zu erfahren. Sehr aussichtsvoll erschien die Vergleichung der optischen Eigenschaften und Hr. Dr. Bernoulli¹⁾ hat sich in dankenswerter Weise der Aufgabe unterzogen den Brechungs- und den Absorptionsindex der Legierungen, welche uns als Untersuchungs-

1) A. Bernoulli, Zeitschr. f. Elektrochemie 15. p. 647. 1909.

material gedient haben, aus Beobachtungen des reflektierten Lichtes abzuleiten, diese Größen mit den von Drude für die reinen Metalle gefundenen zu vergleichen und nach der Drude'schen Gleichung die Zahl freier Elektronen, welche von einem Metallatom abgespalten sind (p), zu berechnen. Die Ergebnisse der für Natriumlicht ($\lambda = 589$, Drude) bzw. gelbes Quecksilberlicht ($\lambda = 578$, Bernoulli) ausgeführten Vergleichen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Optische Konstanten der Legierungen.

Legierung	Brechungs- index n	Absorptions- index κ	p ber. nach Drude	$n^2 \kappa$
Silber, rein (Drude)	0,181	20,21	1,06	0,67
„ (Feinsilber, gegossen) Bernoulli	0,182	20,69	1,15	0,68
Ag + 2,73 Proz. Th	0,382	12,16	1,31	1,84
Ag + 4,76 „ Th	0,423	10,14	1,46	1,81
Ag + 4,00 „ Sn	1,050	3,79	1,46	4,18
Cadmium (Drude)	1,180	4,43	2,50	5,66
Cd + 5,14 Proz. Hg	1,686	2,75	1,80	7,82
Cd + 10 „ Hg	0,786	6,08	1,34	3,76
Kupfer (Drude)	0,640	4,09	0,47	1,67
Cu + 5,00 Proz. Sn	0,630	6,66	1,00	2,64
Cu + 3,11 „ Zn	0,503	8,39	0,96	2,12
Cu + 5,00 „ Zn	0,446	9,57	1,00	1,90
Cu + 3,94 „ Ni	0,886	4,54	0,97	3,56
Cu + 17,3 „ Ni	1,567	2,61	1,23	6,41

Für unsere Zwecke interessiert vor allen Dingen die Frage, ob p mit steigendem Zusatz an Fremdmetall abnimmt oder nicht. Nur bei den Cadmiumlegierungen nimmt der p -Wert ab, bei den verdünnten Kupferlegierungen bleibt er konstant, bei den Silberlegierungen findet sogar eine Zunahme statt. Nichts berechtigt also zu der Annahme, daß die Ursache der Leitfähigkeitsverminderung bei Mischkristallen in dem Rückgang der Elektronenkonzentration zu suchen ist.

Zwar sind, z. B. von Hrn. Riecke¹⁾, Bedenken gegen das

1) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektrochemie 15. p. 483. 1909.

Drudesche Verfahren zur Berechnung von p aus den optischen Konstanten der Metalle geltend gemacht worden und Drude selbst ist sich durchaus darüber klar gewesen, daß mancherlei Umstände, insbesondere die Eigenschwingungen gebundener Elektronen, die Richtigkeit seiner Resultate gefährden können, aber alle diese möglichen Einwände gegen die Drudesche Theorie treffen unser Verfahren, aus der *Vergleichung* der optischen Konstanten auf die *Verschiebung* der Elektronenkonzentration bei der Legierung zu schließen, nicht. Denn es ist sicher, daß unter allen Umständen eine Verringerung der Elektronenkonzentration sich durch Verkleinerung des berechneten p -Wertes bemerkbar gemacht haben würde.

Zudem läßt sich auch, wenn wir an die Ausführungen Hrn. Rieckes anknüpfen, aus den Bernoullischen Beobachtungen in aller Strenge ableiten, daß die Verringerung des elektrischen Leitvermögens der Mischkristalle nicht auf eine Abnahme der freien Leitungselektronen zurückzuführen ist. Bezeichnen wir mit n den Brechungskoeffizienten, mit x den Absorptionsindex, mit σ' die Leitfähigkeit des Metalles für elektrische Schwingungen von gegebener Wellenlänge λ , so gilt für die freien Elektronen die von Drude aufgestellte Beziehung

$$n^2 x = \frac{1}{1 + x^2} \cdot c \cdot \lambda \cdot \sigma',$$

wo

$$x = 2\pi \cdot \frac{\mu \cdot e^2}{s^2 \cdot \lambda} \cdot \frac{\sigma'}{N} = \beta \cdot \frac{\sigma'}{N}$$

gesetzt ist. In diesen Formeln bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge des zur Untersuchung benutzten Lichtes, μ die Masse eines Elektrons, s seine elektrische Ladung, N die Zahl der Elektronen in der Raumeinheit.

Aus den beiden Gleichungen folgt die neue

$$n^2 x = c \cdot \lambda \cdot \frac{\sigma'}{1 + \beta^2 \left(\frac{\sigma'}{N} \right)^2},$$

in welcher N und σ' als Variable anzusehen sind. Würde die Verminderung der Leitfähigkeit bei Legierungen lediglich durch die Abnahme von N bedingt sein, so könnten wir

$$\frac{\sigma'}{N} = \text{const.}$$

setzen und es würde der Ausdruck $n^2 x$ mit einer Verminderung von σ' sich ebenfalls verkleinern. Ist dagegen die Abnahme des elektrischen Leitvermögens nur auf eine Vergrößerung der Reibungswiderstände zurückzuführen, so kann man N als konstant betrachten und es entspricht einer Abnahme von σ' eine Zunahme von $n^2 x$.

Wir haben aus den Bernoullischen Beobachtungen $n^2 x$ für die Mischkristalle ausgerechnet und diese Werte mit den von Drude für die reinen Metalle ermittelten verglichen. Es zeigt sich durchgehend eine Zunahme¹⁾ des optischen Produktes mit der Konzentration der Legierung und damit ist der Beweis erbracht, daß die Leitfähigkeitsverminderung der metallischen festen Lösungen im wesentlichen durch eine Vergrößerung der Reibungswiderstände zu erklären ist.

Um den Beweis zu einem ganz bündigen zu machen, fehlt allerdings noch ein Glied. Es sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß das σ' , mit welchem wir operiert haben, nicht mit der eigentlichen galvanischen Leitfähigkeit σ identisch ist.²⁾

1) Während des Druckes dieser Abhandlung erschien in den Berichten der Deutschen Physikalischen Gesellschaft eine Arbeit von v. Wartenberg über die optischen Eigenschaften einiger Metalle. Dort ist (man vergleiche die Beobachtungen an reinem Platin und an Platin-Rhodiumlegierung) $n^2 x$ für die feste Lösung kleiner als für das reine Lösungsmittel.

2) In seinem Vortrage über „Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes“ auf der Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Aachen 1909 (Zeitschr. f. Elektrochem. 15. p. 483. 1909) hat Hr. Riecke diesen Punkt übersehen. Er legt seinen Betrachtungen über die Bestimmung der Elektronenzahl aus den optischen Konstanten der Metalle die beiden Drudeschen Gleichungen

$$n^2(x^2 - 1) = \frac{2x}{1+x^2} \cdot c \cdot \lambda \cdot \sigma' - q$$

und

$$n^2 x = \frac{1}{1+x^2} c \cdot \lambda \cdot \sigma'$$

zugrunde, und rechnet aus ihnen die Unbekannten x und q aus, die dann N und p ergeben würden, falls σ' bekannt wäre. Hr. Riecke identifiziert σ' mit der galvanischen Leitfähigkeit. Es handelt sich aber um die Leitfähigkeit für schnelle optische Schwingungen, die man nicht kennt. Daher ist der Rieckesche Weg nicht gangbar und es sind die Werte für N bzw. p mit Fehlern behaftet. Die Schlußweise Hrn. Rieckes erinnert an die Darlegungen von A. Schuster (Phil. Mag. (6)

σ' ist eine Funktion der Wellenlänge und geht erst bei sehr langen Wellen in σ über. Es wäre daher noch festzustellen, ob einer Abnahme von σ stets eine Abnahme von σ' entspricht, wie wir es oben stillschweigend angenommen haben. Die Frage nach dem Einflusse von Zusätzen auf die Reibungswiderstände der Elektronen gegenüber Lichtwellen von verschiedener Länge ist bisher wohl kaum behandelt worden; wir dürfen aber als ziemlich sicher annehmen, daß die Werte für σ' sich in demselben Sinne verschieben werden, wie die gewöhnliche galvanische Leitfähigkeit.

Das Experiment spricht also mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit von festen metallischen Lösungen oder Mischkristallen auf einer Erhöhung der Reibungswiderstände für die Elektronen beruht und nicht auf einer Verminderung der Zahl der freien Elektronen unter dem Einflusse des gelösten Stoffs.

Wie soll man sich nun eine Vergrößerung der Reibung durch das Hinzutreten gelöster Moleküle eines zweiten Metalles erklären? Ich¹⁾ habe bereits früher nach Analogien gesucht und darauf hingewiesen, daß auch ein Gemenge zweier Gase, z. B. ein Gemisch von Kohlensäure mit wenig Wasserstoff, eine größere innere Reibung besitzen kann als die reinen Komponenten, selbst dann, wenn das Zusatzgas für sich selbst eine kleinere innere Reibung besitzt als das in der Hauptmenge vorliegende. Diese merkwürdige Tatsache steht bekanntlich im vollen Einklange mit der kinetischen Theorie der Gase.

Die Mischkristalle von Metallen lassen sich nach van t'Hoff als feste Lösungen betrachten. Sie zeigen alle charakteristischen Erscheinungen der Lösungen, Verdünnungsbestreben, Diffusion, osmotische Erscheinungen und zugehörige Begleiterscheinungen, wie Depression des Umwandlungspunktes, wenn das Lösungsmittel polymorph ist und der bei niederen Temperaturen be-

7. p. 151. 1904), welcher ganz ähnliche Zahlenwerte erhielt. Auf die Klippen des Schusterschen Weges hat Drude (Ann. d. Phys. 14. p. 936. 1904) aufmerksam gemacht und das Bestreben, sie zu umgehen, hat ihn zu seiner Formel und zu seinen Schätzungen über die Größe von q geführt. Man darf daher wohl die Drudeschen Werte als die wahrscheinlicheren betrachten.

1) R. Schenck, Physik. Zeitschr. 8. p. 239. 1907.

ständigen Form die Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen abgeht. Als Beispiel sei erwähnt die Depression des Umwandlungspunktes $\gamma \rightleftharpoons \beta$ -Eisen durch Anwesenheit von Carbid, welches nur in der γ -Form löslich ist. Zwar verlaufen die Diffusionserscheinungen mit sehr geringer Geschwindigkeit, aber es sind Bewegungen der gelösten Moleküle mit Sicherheit vorhanden und wir können uns, wenn wir die kinetische Theorie von Gasgemengen auf Mischungen von gelösten Molekülen und Elektronen übertragen, ganz gut vorstellen, daß die Weglänge und mit ihr die innere Reibung der Elektronen durch die Bewegungen der gelösten Moleküle geändert wird.

Die eben entwickelte Analogie gestattet uns zwar, uns qualitativ ein Bild von der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Mischkristalle gegenüber den reinen Metallen zu machen, sie ist aber ohne weiteres kaum imstande über die quantitativen Verhältnisse, insbesondere das Wachsen des Verhältnisses zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit sowie über die angenäherte Proportionalität dieses Verhältnisses zur absoluten Temperatur, welche bei den Mischkristallen stets zu beobachten ist (trotzdem sowohl die Wärmeleitfähigkeit als die galvanische hier eine ganz andere Temperaturabhängigkeit zeigen), Rechenschaft zu geben.

Soweit bis jetzt Beobachtungen an Mischkristallen (vgl. Tabelle p. 262 u. 263) vorliegen, ist deren Leitfähigkeitsquotient stets größer als der des reinen metallischen Lösungsmittels; auch unsere Versuche, welche wir im folgenden mitteilen wollen, haben das gleiche Ergebnis gehabt. W. Guertler¹⁾ allerdings bemerkt einmal, daß die Erhöhung des Leitfähigkeitsquotienten nicht für alle Mischkristallreihen zutrefte. Bereits vor zwei Jahren hat er eine Publikation über diese abnormen Abweichungen vom Gesetz von Wiedemann und Franz bei Eisen-Goldlegierungen in Aussicht gestellt. Bis jetzt hat er aber Weiteres weder über die Konzentrationsverhältnisse der verwendeten Legierungen noch über die von ihm benutzte Untersuchungsmethode und die Beobachtungstemperatur verlauten lassen, so daß man nicht beurteilen kann, ob die

1) W. Guertler, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 5. p. 72. 1908.

damalige Meldung noch zu Recht besteht. Daher wollen wir uns vorderhand an das bisher mitgeteilte Beobachtungsmaterial halten und die erwähnte Erhöhung als eine bei Mischkristallen regelmäßige Erscheinung betrachten.

Diese Erhöhung des Leitfähigkeitsquotienten besagt, daß die Wärmeleitfähigkeit in geringerem Maße herabgesetzt wird als die elektrische. Wir wollen nun zusehen, ob es uns gelingt, eine Hypothese aufzustellen, welche sowohl diese Tatsache als auch die Proportionalität des Leitfähigkeitsverhältnisses mit der absoluten Temperatur abzuleiten gestattet.

Wir nehmen für die Mischkristalle genau wie für die reinen Metalle an, daß als Überträger der Wärme und der Elektrizität nur die freien Leitungselektronen in Betracht kommen. Die gelösten Moleküle können wegen der Langsamkeit der Diffusion als direkte Wärmeüberträger nicht angesehen werden, *wohl aber sind sie imstande, ihren Betrag an kinetischer Energie an die freien Elektronen durch Stoß abzugeben und so zum Wärmeausgleich beizutragen.* Diese Annahme¹⁾ genügt, wie wir gleich sehen werden, vollkommen, um alle beobachteten Erscheinungen zu erklären — auch die Tatsache, daß die Wärmeleitfähigkeit durch den gelösten Stoff in geringerem Maße erniedrigt wird als die elektrische. Die Vorstellung, daß für die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen allein die Elektronen, für die Wärmeleitung Elektronen und gelöste Moleküle verantwortlich zu machen seien, wie ich sie früher benutzt¹⁾ hatte, wollen wir daher vollständig fallen lassen.

Für die Wärmeleitfähigkeit reiner Metalle hat Drude die Gleichung abgeleitet

$$(1) \quad \lambda = \frac{1}{3} \alpha N_e \cdot l \cdot u$$

und für die elektrische

$$(2) \quad \sigma = \frac{e^2}{4 \alpha T} \cdot N_e \cdot l \cdot u.$$

In diesen Gleichungen bedeutet α den Temperaturkoeffizienten der kinetischen Energie für ein Mol Elektronen, eine universelle Konstante, welche der für ein Grammmolekül Gas

1) R. Schenck, Physik. Zeitschr. 1. c.

gleichgesetzt wird. e ist die elektrische Ladung für ein Mol bzw. für ein Grammäquivalent (das hier mit dem Mol identisch ist) Elektronen, ebenfalls eine universelle Konstante. Unter N_e ist die Anzahl von Elektronen in der Raumeinheit, unter l die freie Weglänge, unter u ihre Geschwindigkeit zu verstehen und unter T die absolute Temperatur.

Durch Division der beiden Gleichungen folgt das Gesetz von Wiedemann und Franz

$$(3) \quad \frac{\lambda}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T.$$

Für eine gegebene Temperatur wäre also bei allen reinen Metallen das Leitfähigkeitsverhältnis gleich, und außerdem ist die Größe dieses Quotienten mit der absoluten Temperatur proportional; der Temperaturkoeffizient ist dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase nahezu gleich.

Auch bei den festen metallischen Lösungen, den Mischkristallen, können wir in ähnlicher Weise operieren. Wir wollen verdünnte Legierungen betrachten und die nach unseren Auseinandersetzungen plausible Annahme machen, daß die Konzentration der freien Elektronen sich gegenüber der des reinen Lösungsmittels nicht in wesentlicher Weise geändert hat, wir wollen sie also ebenfalls gleich N_e ansetzen. Die Konzentration der gelösten Moleküle (bei Metallen sind sie erfahrungsgemäß in den meisten Fällen als einatomig anzusehen), die Anzahl der Grammoleküle in der Raumeinheit, sei N_μ . Durch ihre Anwesenheit wird sowohl die Weglänge als die Geschwindigkeit der freien Elektronen geändert. Die Werte seien l' und u' .

Die kinetische Energie, welche die Elektronen in den Legierungen zu transportieren haben, ist größer als die in reinen Metallen; zu ihrer eigenen kommt noch die, welche sie bei den Zusammenstößen mit den gelösten Molekülen aufgenommen haben, hinzu. Die von den Elektronen in der Legierung übertragene gesamte kinetische Energie ist

$$i = \frac{N_e + N_\mu}{N_e} \text{ mal}$$

so groß als die innerhalb des reinen Metalles. Dementsprechend haben wir für die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische

Leitfähigkeit der Legierungen λ' und σ' folgende Gleichungen aufzustellen:

$$(4) \quad \lambda' = \frac{1}{3} i \cdot \alpha \cdot N_e \cdot l' \cdot u',$$

$$(5) \quad \sigma' = \frac{e^2}{4 i \cdot \alpha \cdot T} \cdot N_e \cdot l' \cdot u'.$$

(Für $N_\mu = 0$, $i = 1$ gehen sie in Gleichung (1) und (2) über.)

Die Reibungswiderstände innerhalb der Legierung mögen sich vergrößert haben. Diese Änderung kommt zum Ausdruck dadurch, daß das Produkt

$$l' \cdot u' < l \cdot u$$

ist und mit steigender Konzentration der Mischkristalle abnimmt. Man kann nun aus den beiden letzten Gleichungen entnehmen, daß die Verkleinerung dieses Produktes von größerem Einflusse auf die elektrische Leitfähigkeit sein wird als auf die Wärmeleitfähigkeit, denn die erstere ändert sich im Verhältnis

$$\sigma' : \sigma = \frac{l' \cdot u'}{i} : l \cdot u$$

die thermische dagegen im Verhältnis

$$\lambda' : \lambda = i \cdot l' \cdot u' : l \cdot u.$$

Hierbei ist i stets größer als 1 und nimmt mit steigender Konzentration zu.

Danach nimmt also die Wärmeleitfähigkeit bei Auflösung eines zweiten Metalles relativ weniger ab als die elektrische.

Dividieren wir jetzt Gleichung (4) und (5) durcheinander, so folgt:

$$(6) \quad \frac{\lambda'}{\sigma'} = \frac{4}{3} \left(\frac{i \alpha}{e} \right)^2 \cdot T.$$

Daraus kann man erstens entnehmen, daß der Leitfähigkeitsquotient einer Mischkristallegierung stets größer sein muß als der eines reinen Metalles. Die Abweichung vom Gesetze von Wiedemann und Franz ergibt sich also ohne weiteres aus den gemachten einfachen Annahmen und weiter folgt die zweite bemerkenswerte Tatsache, daß die Änderung des Leitvermögens der Legierungen wie die bei reinen Metallen der absoluten Temperatur proportional ist.

Die gegebene Theorie gestattet also die beobachteten Tatsachen herzuleiten, sie leistet aber noch mehr. Sie gibt

uns eine neue Möglichkeit, die Elektronenkonzentration der Metalle zu bestimmen. Durch Division der Gleichungen (6) und (3) ergibt sich

$$(7) \quad i = \frac{N_e + N_\mu}{N_e} = \sqrt{\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma}}.$$

Kennen wir die chemische Zusammensetzung einer metallischen festen Lösung und damit ihr N_μ , und weiter das Leitverhältnis derselben, sowie das des reinen metallischen Lösungsmittels, so sind wir in der Lage N_e zu berechnen. Wir werden weiter unten sehen, daß sowohl die aus den Beobachtungen von Jaeger und Diesselhorst als aus den Hardebeckschen abgeleiteten Werte für N_e (vgl. Tabelle p. 286) auffallend gut mit den auf anderen Wegen erhaltenen übereinstimmen. Auch darin dürfen wir eine Gewähr für die Zulässigkeit der gemachten Annahmen erblicken.

Unbedingt notwendig ist es aber noch, daß wir uns über das Zustandekommen der *thermoelektrischen Kräfte*, welche bei Thermoelementen aus einer festen Lösung und einer reinen Metallkomponente auftreten, klar werden. Diese Thermokräfte sind ziemlich erhebliche und besitzen zugleich praktische Wichtigkeit, denn bei fast allen für Temperaturbestimmungen benutzten Paaren besteht der eine Schenkel aus einer Mischkristallegierung. Als Beispiele seien die Kombinationen Konstantan-Kupfer, Platin-Rhodium(10 Proz.)-Platin genannt.

Wie wir oben (p. 266) gesehen haben, ist in den weitaus meisten Fällen an der wärmeren Lötstelle die Lösung positiv gegen das reine Metall geladen. Im Sinne der bisherigen Anschauungen über das Auftreten thermoelektrischer Kräfte würden wir die Potentialdifferenz durch eine Differenz in der Elektronenkonzentration zu deuten haben und zwar müßte die Legierung reicher an freien Elektronen sein. Diese Annahme würde uns aber in einen Widerspruch zu der eben entwickelten Theorie bringen.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß auch bei gleicher Konzentration an freien Elektronen zwischen zwei metallischen Medien Thermokräfte auftreten können, nämlich dann, wenn die kinetische Energie, welche sie übertragen, in den beiden

Metallen verschieden ist. Die Grundlage unserer elektronentheoretischen Betrachtung über die festen Lösungen besteht wesentlich darin, daß wir eine vollkommene Übertragung der kinetischen Energie, welche die gelösten Moleküle besitzen, auf die freien Elektronen annehmen; wir wollen nun versuchen, sie auch für die thermoelektrische Seite des Problems nutzbar zu machen.

In den Mischkristallen stehen nach dieser Anschauung die Elektronen gewissermaßen unter einem höheren Druck¹⁾ als in dem reinen Metall und wir sind, unter Verwendung der bei elektrolytischen Diffusionsketten gültigen Prinzipien in der Lage, falls wir das Druckverhältnis zwischen den beiden Medien kennen, eine Formel für die thermoelektrische Kraft aufzustellen. Um von etwaigen Änderungen der Elektronenkonzentration mit der Temperatur unabhängig zu sein, suchen wir die Potentialdifferenz des Metallpaares bei einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen den beiden Lötstellen zu ermitteln. Die kinetische Energie der Elektronen der Legierung zu denen des reinen Metalles steht, wie wir weiter oben gesehen haben, im Verhältnis $i:1$, daraus folgt die thermoelektrische Kraft

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{e} \ln i = \frac{R}{e} \ln \frac{N_e + N_\mu}{N_e}.$$

Nach früheren Entwicklungen ist

$$i = \sqrt{\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma}},$$

führen wir diese Größe ein, so folgt

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{e} \ln \sqrt{\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma}} = \frac{R}{2e} \ln \left(\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma} \right).$$

Dabei bedeutet R die allgemeine Gaskonstante. Um $d\pi$ in Volt zu bekommen, setzen wir für R und e die Zahlenwerte ein, für R 8,317 Watt, für e 96540 Coulombs und außerdem verwandeln wir die natürlichen in Briggsche Logarithmen. So erhalten wir für $dT = 1$

1) Die Zahl der Stöße, welche die Elektronen der Legierung in der Zeiteinheit gegen die Grenzfläche ausüben, ist infolge der Beeinflussung durch die gelösten Moleküle eine häufigere als die, welche die Elektronen im reinen Metall ausüben.

$$d\pi \text{ (Volt)} = \frac{8,317}{2 \cdot 96\,540 \cdot 0,4343} \log \left(\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma} \right) \\ = 0,000099 \cdot \log \left(\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma} \right)$$

in Mikrovolt (10^{-6} Volt)

$$d\pi = 99 \cdot \log \left(\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma} \right).$$

Wir erhalten so eine Beziehung zwischen der thermoelektrischen Kraft und den Leitfähigkeitsquotienten der Legierung und des reinen Metalles, welche der experimentellen Prüfung zugänglich ist.

Beobachtungsmaterial zur Prüfung der Gültigkeit der abgeleiteten Formel liegt nur in spärlichem Maße vor, nur Jaeger und Diesselhorst haben gleichzeitig die Thermokräfte und die Leitfähigkeitsquotienten ermittelt. Leider sind ihre Mischkristallegierungen wie Konstantan und Stahl zu konzentriert, als das wir eine strenge Gültigkeit der Formel erwarten dürften und bei einem unreinen Gold, welches als feste Lösung aufzufassen ist, bewegt sich die quantitative Analyse an der Grenze der Ausführbarkeit. Immerhin wollen wir, bis Untersuchungen über die thermoelektrischen Kräfte an den von uns benutzten Legierungen vorliegen — Hr. Dr. Bernoulli ist mit ihrer Bestimmung beschäftigt — das vorliegende Material verwenden. Zu einer Orientierung ist es jedenfalls ausreichend. Wir stellen die Beobachtungsdaten mit den berechneten in der folgenden Tabelle zusammen:

Legierung — reines Metall	Temp.	$\frac{\lambda'}{\sigma'} : \frac{\lambda}{\sigma}$	$d\pi$ in Mikrovolt	
			beob.	ber.
Konstantan — Kupfer {	18°	1106 : 665	+ 39,2	+ 22
	100	1314 : 865	+ 45,3	+ 18
Gold (legiert) — Gold (rein) {	18	727 : 709	+ 3,9	+ 1,1
	100	929 : 914	+ 2,9	+ 0,7
Stahl — Eisen I {	18	903 : 802	+ 4,3	+ 5,1
	100	1152 : 1065	+ 2,8	+ 3,4
Manganin — Kupfer {	18	914 : 665	+ 1,3	+ 14
	100	1110 : 865	+ 1,4	+ 11

Abgesehen von dem Systeme Manganin-Kupfer stimmen bei allen die beobachteten und die berechneten Werte der Größenordnung nach überein und mehr wird man nach Lage

der Sache kaum erwarten können. Beim Manganin, einer konzentrierteren Lösung von Mangan und Nickel in Kupfer, scheinen sich spezifische Einflüsse des Mangans geltend zu machen; auch bei den Untersuchungen von Feussner¹⁾ und Lindeck über konzentrierte Mangan-Kupferlegierungen, welche man²⁾ gewöhnlich zu den Mischkristallen zu rechnen pflegt, haben sich gegenüber Kupfer nur ganz auffallend geringe und noch dazu negative thermoelektrische Kräfte nachweisen lassen. Der Sinn der Änderung der thermoelektrischen Kraft mit zunehmendem Mangangehalt macht es indessen wahrscheinlich, daß man bei verdünnten Legierungen normalen positiven Thermokräften gegenüber Kupfer begegnen wird. Auf jeden Fall sind noch weitere thermoelektrische Untersuchungen über die Kupfer-Manganlegierungen erforderlich.

Unsere eigenen Messungen des Leitverhältnisses für verdünntere Kupfer-Nickellegierungen, über welche wir weiter unten berichten werden, ergeben $d\pi$ -Werte, die mit den Beobachtungen von Feussner und Lindeck der Größenordnung nach übereinstimmen³⁾, aber etwas zu klein sind.

Natürlich läßt sich die Gleichung

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{e} \ln i = 198 \cdot \log \frac{N_e + N_\mu}{N_e}$$

ebenfalls zur Ermittlung der Elektronenkonzentration N_e verwenden. Zu ihrer Berechnung ist notwendig, die Kenntnis von N_μ und $d\pi/dT$. Auch hier ergibt sich wieder die Möglichkeit zur Prüfung der Theorie. Es ist

$$N_e = \frac{N_\mu}{10^{\frac{d\pi}{198}} - 1}$$

Wir wollen sie verwenden, um aus den thermoelektrischen Größen einiger bekannter fester Lösungen von Edelmetallen

1) K. Feussner u. St. Lindeck, Wissenschaftl. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 2. p. 515. 1895.

2) Vgl. hierzu G. Bornemann, Die binären Metallegierungen p. 39. W. Knapp, Halle a. S. 1909.

3) Sehr viel bessere Übereinstimmung geben die Bernoullischen Messungen an dem Hardebeckschen Material. Die Versuchsergebnisse an den Kupfer-Nickellegierungen decken sich mit den von Feussner und Lindeck, die Abweichungen gegenüber der Berechnung sind bei diesen Beispielen am größten. Der Bericht über diese Untersuchungen wird in Kürze erscheinen.

Thermoelektrisches System	N''	Temp.	$\frac{d\pi}{dT}$ Mikrovolt	N_c ber.	N_c Drude optisch bei 18°	p ber.	Andere Werte für p
{ (90 Pt, 10 Pd) : Pt (90 Pt, 10 Rh) : Pt (90 Pt, 10 Ru) : Pt	19,22 (9,61)	100°	+3,0*	549 (274)	220	5,0 (2,5)	{ Pt { 2,00 Drude, optisch 1,13 Riecke, Atomwärme 1,0 Riecke, elektr. Leitfähigkeit, Atomdistanz Pd { 1,0 Riecke, elektr. Leitfähigkeit, Atomdistanz 1,12 Riecke, Atomwärme Ni { 1,0 Drude, optisch 1,15 Riecke, Atomwärme 0,8 Riecke, elektr. Leitfähigkeit, Atomdistanz
	20,03	"	"	281	"	2,5*	
	20,26	"	+6,0*	225	"	2,0*	
		"	+7,5*				
(90 Pd, 10 Pt) : Pd	6,36	"	+4,0*	135	—	1,26	
(96,14 Ni, 3,86 Cu) : Ni	5,40	18°	+4,0**	115	149	0,77	
(93,05 Ni, 7,95 Cu) : Ni	10,94	"	+7,4**	122	"	0,82	

* Nach Holborn u. Day, ** nach Feussner u. Lindeck.

der Platingruppe und einiger Nickellegierungen deren Elektronenkonzentration zu bestimmen, und das Resultat mit den auf anderen Wegen für die Hauptkomponenten von anderen Forschern gewonnenen zu vergleichen (vgl. vorstehende Tabelle).

Hierbei bedeutet N_e die Anzahl der Grammoleküle, N die Zahl der Elektronenäquivalente im Liter, die Zahlen geben also an, wie vielfach normal die Lösungen in bezug auf gelöste Moleküle und auf Elektronen sind. Auch hier finden wir, trotzdem mehrere der Legierungen als verdünnte nicht mehr angesehen werden können, eine Übereinstimmung zwischen den aus unserer Gleichung abgeleiteten und den von Drude und Riecke auf gänzlich anderer Grundlage ermittelten Werte. Nur der eine Wert, welchen die Lösung von Palladium in Platin ergibt, fällt aus der Reihe heraus. Er ist unter der Annahme erhalten, daß das Palladium im Platin in Form einatomiger Moleküle gelöst ist. Diese Voraussetzung ist aber nicht durchaus notwendig. Nehmen wir zweiatomige Moleküle Pd_2 an, so kommen wir auf die in Klammern gesetzten Zahlen für N_e und N , von denen die letztere den aus der Rhodium- bzw. Rutheniumlösung abgeleiteten ziemlich nahe kommt. Das Palladium bildet auch in anderen metallischen Lösungsmitteln zuweilen zweiatomige Moleküle. Es ergibt sich das z. B. aus der Größe der Gefrierpunktserniedrigung, welche Heycock und Neville¹⁾ bei Lösungen von Palladium in Cadmium beobachteten.

Wir sehen also, daß die entwickelte Theorie den Erscheinungen ziemlich gut Rechnung trägt. Aber es war doch sehr wünschenswert, das Beobachtungsmaterial über die metallischen festen Lösungen zu vermehren und in systematischer Weise vor allen Dingen verdünntere Mischkristallegierungen zu untersuchen.

Deshalb hat Hr. Dr.-Ing. Hardebeck auf meine Veranlassung an einer Reihe von Legierungen, deren Mischkristallnatur durch metallographische Untersuchungen durchaus sicher gestellt ist, das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen festgestellt und Hr. Dr. Bernoulli²⁾ wird demnächst

1) Heycock u. Neville in Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, p. 295.

2) Vgl. auch A. Bernoulli, Ztschr. f. Elektrochem. 15. p. 646. 1909.

über die optischen und thermoelektrischen Eigenschaften der gleichen Materialien eingehend berichten. Dabei ist nicht allein auf die gute Definition des Materiales, sondern auch auf möglichste Exaktheit der Messungen großer Wert gelegt worden.

Hr. Hardebeck bediente sich der Methode von F. Kohlrausch zur Bestimmung des Leitverhältnisses und schloß sich hinsichtlich der Ausführung eng an die in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von den Herren Jaeger und Diesselhorst gemachten Untersuchungen an. Da diese Arbeiten allgemein bekannt sind, so ist es nicht nötig, auf alle Einzelheiten¹⁾ einzugehen.

Die Korrekturen und Vorsichtsmaßregeln sind ganz nach dem Muster der Berliner Arbeiten getroffen; ganz besonderer Wert wurde auf die Konstanthaltung der Temperatur an den Stirnflächen der Metallstäbe gelegt; die beiden Wasserbäder an den Enden der Stäbe waren durch weite Heberrohre miteinander verbunden und eine Zentrifugalpumpe, welche in der Minute 5 Liter Wasser fördert, saugte das Wasser aus dem einen Behälter an, drückte es in den andern und hielt den Inhalt in beständiger intensiver Zirkulation, welche eine gute Durchmischung gewährleistete. Außerdem waren beide Bäder mit automatischen Toluolthermoregulatoren ausgestattet. So gelang es, die Temperaturen in beiden bis auf $0,01^\circ$ gleich zu machen. Die größten Temperaturschwankungen von 2 bis 3 Hundertstel Grad Celsius scheinen durch geringe Druckschwankungen innerhalb der Gasleitung und durch eine geringe Trägheit des Toluolregulators bedingt zu sein.

Der äußere kupferne Schutzmantel, welcher den Stab während der Beobachtungen umgibt, bildete mit einem dritten konstant regulierten Wasserbad und einer Zentrifugalpumpe ein zweites Zirkulationssystem. Die Differenz zwischen Eintritts- und Austrittsstelle am kupfernen Doppelmantel betrug $0,1^\circ$ und es gelang nicht, sie weiter herunterzudrücken. Als Temperatur des Wassers in dem Mantel wurde das Mittel von Ein- und Austrittstemperatur genommen.

Alle Thermometer wurden mit von der Reichsanstalt ge-

1) Vgl. hierüber C. Hardebeck, Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetze von Wiedemann und Franz. Dr.-Ing.-Dissertation. Aachen 1909.

prüften verglichen. Als Stromquelle stand eine Akkumulatornbatterie von 16 Volt, welche Ströme bis zu 350 Amp. zu entnehmen gestattet, zur Verfügung. Zur Messung der Potentialdifferenzen an den Bohrlöchern der Stäbe und zur Bestimmung der Thermokräfte der Eisen-Konstantanelemente diente ein Kompensationsapparat, System Dr. Frank, welcher von den Land- und Seekabelwerken Köln-Nippes geliefert war in Verbindung mit einem Spiegel-Drehspulgalvanometer von Hartmann & Braun (Empfindlichkeit pro Skalenteil $7,9 \cdot 10^{-9}$ Amp. bei 53Ω Widerstand 0,5 m Skalenabstand) und einem Cadmium-Normalelement der Westongesellschaft.

Die Zuverlässigkeit der Hardebeckschen Resultate folgt aus Messungen an einem Stabe von Feinsilber, die mit den Jaeger und Diesselhorstschen verglichen werden können. Es ergab sich der Wert für $\lambda/\sigma = 690$ (Hardebeck) gegen 686 (Jaeger und Diesselhorst) bei 18° , also befriedigende Übereinstimmung.

Als Grundlage für die Auswahl der Legierungen dienten die Zusammenstellungen von G. Tammann über die Mischbarkeit der Metalle im festen Zustande. Die Konzentrationen waren so bemessen, daß die Grenze der Mischbarkeit bei weitem nicht erreicht wird; auf diese Weise gelingt es am besten, eine homogene Struktur zu erzielen.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten erhalten und in Stabform gegossen. Bei diesen Arbeiten hatten wir uns der wirksamen Unterstützung des Institutes für Metallhüttenkunde, für die wir sehr dankbar sind, zu erfreuen. Das Material für die Formen der hochschmelzenden Legierungen bestand aus Formsand, für die leichtschmelzenden aus schwer schmelzbarem Glas. Die Sandformen wurden vor dem Guß stark vorgeheizt und nach dem Einfüllen der Schmelzen ganz langsam abgekühlt. Auf diese Weise gelingt es, die Massen nach dem Erstarren noch längere Zeit auf Temperaturen zu erhalten, bei denen sich Inhomogenitäten, welche sich während des Kristallisationsprozesses ausgebildet haben, durch Diffusion ausgleichen können.

Freilich sind Schwankungen und örtliche Konzentrationsdifferenzen nicht ganz zu vermeiden, aber wir hoffen, sie wenigstens auf einen kleinen Betrag herabgedrückt zu haben.

Am größten ist die Gefahr einer geringen Homogenität bei tiefer schmelzenden Legierungen, weil hier die Diffusionsgeschwindigkeit eine nur geringe ist. Auch kleine Blasen mußten bei verschiedenen Stäben mit in den Kauf genommen werden, da wir ja die meisten Mittel, welche sonst einen dichten Guß zu erzielen gestatten, aus chemischen Gründen unberücksichtigt lassen mußten. Auch die Herren Jaeger und Diesselhorst hatten mit diesem Übelstand zu kämpfen, sie konnten aber zeigen, daß Poren auf die Werte von λ/σ ohne Einfluß sind, während vorhandene Risse allerdings eine scheinbare Erhöhung dieser Größe bewirken können.

Die chemische Analyse der verwendeten Legierungen ergab die folgenden Resultate. Die Prozente bedeuten Prozente des Gesamtgewichtes. Die Tabelle gibt den Gehalt an dem gelösten Metall an.

Silber- legierungen	Zusatz %	Cadmium- legierungen	Zusatz %	Kupfer- legierungen	Zusatz %
Ag-Tl	2,73	Cd-Hg	5,00	Cu-Zn	3,11
"	4,76	"	10,00	"	5,00
Ag-Sn	4,00			Cu-Ni	3,94
				"	17,3
				Cu-Sn	5,00

Von diesen Legierungen nehmen die Cd-Hg (10,00 Proz.) und die Cu-Zn (5,00 Proz.) -Legierung sowohl in elektrischer als in optischer Beziehung eine Sonderstellung ein, welche möglicherweise durch eine nicht ganz vollständige Homogenität des Gefüges bedingt ist. Bei der leicht schmelzenden Cd-Hg-Legierung würde eine solche nicht wundernehmen. Bei der 5proz. Kupfer-Zinklegierung dagegen scheint der auffallend große Wert für die Erhöhung von λ/σ durch Risse in der Legierung verursacht zu sein. Dieser Verdacht liegt um so näher, als es uns nicht gelang, einen haltbaren Stab mit 10 Proz. Zn herzustellen. Beim Herausnehmen aus der Form zeigte es sich stets in mehrere Teile zerrissen. Auch die Hinzuziehung eines erfahrenen Messinggießermeisters förderte keine besseren Resultate zutage. Es ist wahrscheinlich, daß die Einflüsse, welche bei der 10proz. Legierung ein Bersten

des Stabes herbeiführen, bei der 5 proz. sich bereits durch Auftreten äußerlich nicht sichtbarer Rißchen bemerkbar machen.

Aus den Messungen Hrn. Hardebecks ergaben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Leitfähigkeitsverhältnisse und Einzelleitfähigkeiten.

Legierung	Temp. t	$\frac{\lambda'}{\sigma} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda'}{\sigma} : (273 + t)$	Temp.	$\sigma \cdot 10^{-4}$	λ Watt cm \times Grad
Ag rein	38,11	738,5	2,374	38,67	55,4 $\frac{1}{32}$	4,09
Ag-Tl {	23,35	746,0	2,520	23,58	21,15	1,58
(2,73 %) {	37,29	778	2,507	37,96	20,80	1,62
Ag-Tl {	47,70	833	2,598	49,33	13,20	1,10
(4,76 %) {	87,04	912	2,533	88,63	12,62	1,15
Ag-Sn {	51,79	927	2,854	54,09	5,91	0,55
(4,00 %) {	73,65	976,5	2,816	77,86	5,81	0,57
Cd-Hg {	54,91	816	2,489	57,52	10,41	0,84
(5,14 %) {	93,60	892	2,433	96,55	9,36	0,83
Cd-Hg {	62,50	855	2,549	66,16	8,42	0,72
(10,00 %) {	80,53	890,5	2,519	84,50	8,02 ₆	0,71
Cu-Zn {	41,46	778,5	2,476	41,46	35,28	2,74
(3,11 %) {	72,89	849	2,455	73,14	32,50	2,76
Cu-Zn {	38,10	814	2,616	38,49	26,13	2,13
(5,00 %) {	75,64	872,5	2,502	76,09	23,90	2,09
Cu-Sn {	46,53	782,5	2,449	49,59	9,89	0,77
(5,00 %) {	90,07	880	2,424	93,04	9,46 ₆	0,83
Cu-Ni {	38,02	791	2,543	38,81	11,22	0,89
(3,94 %) {	55,20	826	2,517	57,50	10,96	0,91
Cu-Ni {	52,46	974	2,992	54,89	3,81	0,37
(17,3 %) {	72,51	1034	2,993	77,22	3,78 ₆	0,39

Leider sind die Beobachtungstemperaturen nicht sehr günstig gewählt, sie liegen bei den einzelnen Legierungen zu dicht aneinander, so daß die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten nicht so zuverlässig sind, wie sie sich bei der

Wahl größerer Temperaturintervalle hätten erhalten lassen. Neue Beobachtungsreihen konnten wegen baulicher Veränderungen im Institut leider nicht mehr angestellt werden, daher müssen wir uns vorerst mit den vorhandenen begnügen.

Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeitsquotienten von der Temperatur kennen zu lernen, haben wir die Quotienten $(\lambda'/\sigma):T$ gebildet und sie in die vorige Tabelle mit aufgenommen. Es zeigt sich, daß diese Größe bei ein und derselben Legierung ein wenig mit steigender Temperatur fällt, danach ist die Proportionalität zur absoluten Temperatur nicht streng erfüllt. Aber sie gilt doch, verglichen mit der Temperaturänderung der elektrischen Leitfähigkeit, wenigstens angenähert. Die Größe des Temperaturkoeffizienten von λ'/σ kann man aus der folgenden Tabelle ersehen. Zum Vergleich sind auch die von Jaeger und Diesselhorst an den entsprechenden reinen Metallen bestimmten Größen hinzugefügt.

Weiter finden sich in der Tabelle die auf 18° reduzierten Werte für λ'/σ . Man erkennt deutlich, wie die Werte mit steigender Konzentration wachsen. Sie geben uns nun die Möglichkeit, nach den oben entwickelten Gleichungen unter Zuhilfenahme der Analyse und der λ/σ -Werte für die reinen metallischen Lösungsmittel die Anzahl der Elektronenäquivalente N_e , welche in einem Liter Metall enthalten sind, sowie die Valenzzahl p , die Zahl der Elektronen, welche auf ein Metallatom in der Legierung enthalten sind, zu bestimmen.

Die Tabelle p. 286 enthält weiter alle zur Berechnung dieser Zahlen erforderlichen Größen, die Dichte s , die Molekularkonzentration der gelösten Metalle N_μ , sowie die Werte von

$$i = \frac{N_\mu + N_e}{N_e} = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)_{\text{Legierung}} : \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)_{\text{metallisches Lösungsmittel}}}$$

Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten des Leitverhältnisses zeigt, daß bei den Mischkristallegierungen eine Verkleinerung, welche mit wachsender Konzentration der Legierung zunimmt, stattfindet, daß aber diese Größe bei weitem nicht die Änderung erleidet wie die elektrische Leitfähigkeit. Bei verdünnten Legierungen jedenfalls dürfen wir sie als angenähert gleich der der reinen Metalle ansehen.

Legierung	λ/σ 18°	Tempkoeff. in $^{\circ}/_{100}$	δ Dichte	N^{μ}	i	N_e	p ber.	p frühere Bestimmungen**
Silber rein	$10^{-8} \times$ 691	3,71*	10,53*	—	—	—	—	Ag. Drude 0 1,15—1,46 Bernoulli 0 8,9 Riecke I 1,07 " II 1,83 " III
Ag-Tl 2,73 Proz.	785	3,02	10,56	1,413	1,030	47,1	0,48	
" 4,76 "	773	2,72	10,59	2,459	1,038	42,6	0,44	
Ag-Sn 4,00 "	850,5	2,80	10,39	3,492	1,109	32,0	0,38	
Kupfer rein*	685*	3,93	8,65*	—	—	—	—	Cu. Drude 0 0,47 Bernoulli 0 0,97 Riecke I 6,2 " II 0,98 " III 1,3 " "
Cu-Zn 3,11 Proz.	726	3,27	8,64	4,110	1,045	91,3	0,65	
" 5,00 "	788	2,01	8,63	6,601	1,034	78,6	0,56	
Cu-Sn 5,00 "	719	3,30	8,78	3,689	1,040	92,2	0,66	
Cu-Ni 3,94 "	748	3,05	8,90	5,976	1,062	96,4	0,69	
" 17,3 "	871	3,60	8,80	25,93	1,145	[178,8]	1,30	
Cadmium rein*	706*	3,72*	8,63*	—	—	—	—	Cd. Drude 0 2,50 Bernoulli 0 1,34—1,60 Riecke I 2,2 " II 1,14 " III 1,2 " "
Cd-Hg 5,14 Proz.	743,5	2,77	8,89	2,284	1,025	91,4	1,19	
" 10,00 "	767	2,69	9,13	4,565	1,042	108,5	1,41	
Gold rein*	709*	3,75*	19,22*	—	—	—	—	Au. Drude 0 0,72 Riecke I 3,4 " II 0,99 " III 1,3 " "
Au* -0,1 Fe, 0,1 Cu	727*	3,60*	19,21*	0,6525	1,013	51	0,51	

* Die Werte sind der Arbeit von Jäger und Dieselhorst entnommen.

** Es bedeutet 0 optisch, I aus Atomdistanz und Leitfähigkeit, II aus Atomwärmen.

Von hohem Interesse ist es, die Abhängigkeit der Erhöhung des Leitverhältnisses von der Art des Lösungsmittels zu verfolgen. Am besten tritt der Einfluß zutage, wenn wir die Gleichung

$$\left(\frac{N_\mu + N_e}{N_e}\right)^2 = \left(\frac{\lambda'}{\sigma'}\right)_{\text{Legierung}} : \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)_{\text{metall. Lösungsmittel}}$$

umformen, indem wir das Leitverhältnis der Legierung setzen

$$\frac{\lambda'}{\sigma'} = \frac{\lambda}{\sigma} + d,$$

wo d den Zuwachs des Leitverhältnisses gegenüber dem des reinen metallischen Lösungsmittels bedeutet. Wir erhalten

$$\left(1 + \frac{N_\mu}{N_e}\right)^2 = 1 + \frac{d}{\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)}.$$

Bei verdünnten Legierungen ist N_μ klein gegen N_e , daher können wir hier das quadratische Glied vernachlässigen. So erhalten wir die sehr einfache Beziehung

$$N_e = 2 \cdot \frac{N_\mu}{d} \cdot \frac{\lambda}{\sigma}.$$

Hieraus würde folgen, daß der Quotient N_μ/d für verdünnte Mischkristallegierungen ein und desselben metallischen Lösungsmittels einen bestimmten konstanten Wert besitzt, der von der Konzentration und der Art des gelösten Stoffes unabhängig ist. Der reziproke Wert dieser Größe hat ebenfalls Interesse. Denken wir uns N_μ gleich Eins gesetzt, so gibt er uns die molekulare Erhöhung des Leitverhältnisses für das betreffende Lösungsmittel an, d. h. diejenige Erhöhung des Leitverhältnisses, welche wir bekommen, wenn wir in einem Liter des Metalles ein Grammolekül eines Zusatzmetalles auflösen, also die Erhöhung einer normalen Lösung.

Die Größen d/N_μ sind in der folgenden Tabelle für die untersuchten, verdünnten Legierungen zusammengestellt (Temperatur 18°).

Legierung		d	N_μ	$\frac{d}{N_\mu}$
		$10^{-8} \times$		
Ag-Tl	2,73 Proz.	44	1,418	$31,1 \cdot 10^{-3}$
"	4,76 "	82	2,469	33,2
Ag-Sn	4,00 "	159	3,492	45,7
Cd-Hg	5,00 "	375	2,284	16,4
"	10,00 "	61	4,565	13,4
Cu-Zn	3,11 "	61	4,110	14,8
"	5,00 "	118	6,601	17,9
Cu-Sn	5,00 "	54	3,689	14,6
Cu-Ni	3,94 "	83	5,976	13,9
Au- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} \text{ 0,1} \\ \text{Cu} \text{ 0,1} \end{array} \right.$	" "	18	0,6526	27,6

Wie wir sehen, ist bei den verdünnten Kupferlegierungen (abgesehen von der 5 proz. Zinklösung, welche in jeder Beziehung eine Ausnahmestellung einnimmt) eine ziemlich gute Proportionalität zwischen der Erhöhung des Leitfähigkeitsquotienten und der molekularen Konzentration der festen Lösung vorhanden. Bei den anderen Lösungsmitteln treten größere Schwankungen auf, über deren Ursache noch Untersuchungen anzustellen sind. Bei Berücksichtigung aller störenden Faktoren wird sich aber wohl auch hier angenäherte Proportionalität herausstellen.

Ganz sicher aber läßt sich aus der letzten Tabelle erkennen, daß die verschiedenen metallischen Lösungsmittel unter vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen verschieden große Zuwächse des Leitverhältnisses ergeben. Die größten Werte finden sich bei den Silber- und Goldlegierungen, ihre Konstanten sind nahezu doppelt so groß als die der Kupfer- und Cadmiumlegierungen. Aus der oben abgeleiteten Gleichung läßt sich der Zusammenhang der Konstanten mit der Elektronenkonzentration N_μ des Lösungsmittels erkennen. Die Konstante ist dieser Größe umgekehrt proportional. Die elektronenarmen Metalle haben große, die elektronenreichen kleine molekulare Leitverhältniszuwächse.

Bei den Kupferlegierungen kann man erkennen, daß die Erhöhung nur von der Konzentration der gelösten Moleküle, nicht aber von ihrer spezifischen Beschaffenheit abhängt. Ähnliches hat Benedicks¹⁾ für die Erhöhung des elektrischen Widerstandes von Mischkristallegierungen gefunden. Aber alle diese Beziehungen gelten natürlich nur so lange, als die Legierungen als verdünnte angesehen werden dürfen, und wahrscheinlich verlieren sie auch ihre Gültigkeit bei hohen Temperaturen.

Über die thermoelektrischen Daten der Hardebeckschen Legierungen hat Hr. Dr. Bernoulli Messungen angestellt, über welche er in Bälde berichten wird.

Wie wir gesehen haben, gestattet die gegebene Theorie die Erscheinungen, welche uns bei festen metallischen Lösungen entgegnetreten, ziemlich weitgehend zu beschreiben.

Zum Schlusse wollen wir die Hauptpunkte dieser Abhandlung noch einmal kurz zusammenfassen.

1. Die auffallende Erhöhung des elektrischen Widerstandes, welche metallische feste Lösungen (Mischkristalle) im Gegensatz zu den reinen Metallen, aus denen sie bestehen, zeigen, ist nicht zurückzuführen auf eine Verminderung der Elektronenzahl, sondern auf eine Vergrößerung der Reibung der Elektronen innerhalb des Metalles.

2. Die Vergrößerung der Reibung wird verständlich, wenn man die Annahme macht, daß die in der Lösung vorhandenen, zu einer langsamen Diffusion befähigten Moleküle des zugesetzten Metalles ihre kinetische Energie durch Stoß auf die Elektronen übertragen und daß sowohl die Elektrizitäts- als die Wärmeleitung lediglich durch die Elektronen bewirkt wird.

3. Aus dieser Annahme läßt sich erstens ableiten, daß das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen bei den Mischkristallegierungen größer ist als bei einem reinen Metall, und daß der Quotient mit steigender Konzentration wächst; zweitens ergibt sich, daß das Leitverhältnis ähnlich wie bei den reinen Metallen der absoluten Temperatur proportional bleibt.

1) K. Benedicks, Zeitschr. f. physik. Chem. 40. p. 545. 1902.

4. Vergleicht man das Leitfähigkeitsverhältnis einer Mischkristallegierung von bekannter Konzentration mit dem des reinen metallischen Lösungsmittels, so ist man in der Lage, die Elektronenkonzentration des Metalles zu berechnen.

5. Auch den bei Thermoketten aus Mischkristallegierungen und ihren reinen Komponenten auftretenden Erscheinungen wird die eingeführte Hypothese gerecht; es ergibt sich aus ihr die meist beobachtete Tatsache, daß die Legierung positiv gegen das reine Metall geladen ist, und ferner eine Beziehung zwischen der thermoelektrischen Kraft der Kette und dem Logarithmus des Verhältnisses des Leitfähigkeitsquotienten für die Legierung und das reine Metall. Die berechneten Werte stimmen selbst bei konzentrierten Legierungen, für welche die gemachten Voraussetzungen nicht mehr gelten, der Größenordnung nach mit den beobachteten überein.

6. Weiter wurde eine Beziehung aufgestellt zwischen der thermoelektrischen Kraft, der Konzentration der metallischen festen Lösung an gelöstem Stoff und der Elektronenkonzentration, welche die letztere aus den Beobachtungen zu berechnen gestattet. Die nach dieser Methode berechneten Größen stehen in befriedigender Übereinstimmung z. B. mit den von Drude aus den optischen Konstanten der Metalle abgeleiteten.

Aachen, Institut f. physik. Chemie d. Kgl. Techn. Hochschule, 20. Februar 1910.

(Eingegangen 25. Februar 1910.)

3. Beitrag
zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigen-
schaften der Metallegierungen;
von Werner Haken.

(Auszug aus der Berliner Dissertation.)

(Hierzu Taf. V—XII.)

Einleitung.

Unsere Kenntnis von der Konstitution der Metallegierungen war bis Ende der neunziger Jahre eine recht unsichere, da die gewöhnlichen analytischen Methoden der Chemie hier nicht zum Ziele führten und die aus der Rückstandsanalyse über das Auftreten etwaiger Verbindungen in den Legierungsreihen gezogenen Schlüsse sehr wenig zuverlässig und vielfach unwahrscheinlich erschienen.

Erst der weitere Ausbau der Prinzipien der Thermodynamik ermöglichte einen tieferen Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse und gab die Mittel zu sicheren Methoden der Forschung.

In experimenteller Hinsicht schuf die von Hrn. Tammann begründete thermische Analyse der Metallegierungen in den letzten Jahren ein reiches Beobachtungsmaterial, das in Verbindung mit der mikroskopischen Untersuchung der Struktur nicht nur sicheren Aufschluß über ihre chemische Beschaffenheit gab, sondern auch zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten zwischen Konstitution und anderen Eigenschaften der Legierungen führte, die bisher in keinem Zusammenhang zu stehen schienen, und diese Beziehungen ermöglichten es dann wieder, die aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse zu stützen und in solchen Fällen, in denen diese Methode nicht mehr anwendbar war, in der Erforschung der Konstitution weiter zu führen.

So haben außer der Untersuchung der Struktur die Bestimmungen der spezifischen Volumen, der magnetischen Eigen-

schaften, des elektrischen Potentials und der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration wertvolle Resultate geliefert, die einen tieferen Einblick in das Wesen der Legierungen gestatteten, als es durch die thermische Analyse allein möglich war.

Für Beziehungen zwischen den thermoelektrischen Kräften und anderen Eigenschaften der Legierungen lagen systematische Untersuchungen bisher nicht vor; ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Rubens unternommen, hierüber Versuche anzustellen, und es haben sich auch hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten ergeben; doch möchte ich, bevor ich die Versuchsergebnisse mitteile, kurz auf die eben erwähnten Untersuchungsmethoden eingehen, da ich auf diese bei der Diskussion der Ergebnisse zurückkommen muß.

Erster Teil.

Die bisherigen Untersuchungsmethoden binärer Metallegierungen.

Die thermische Analyse binärer Metallegierungen gründet sich auf die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes, der sich zwischen der Schmelze und den ausgeschiedenen Kristallarten eines Systems zweier unabhängiger Bestandteile in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration einstellen muß. Die erforderlichen Daten ergeben sich durch Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit von Schmelzen verschiedener Konzentrationen unter den gleichen äußeren Abkühlungsbedingungen. Trägt man die hierbei beobachteten Haltepunkte in ein Konzentrationstemperaturdiagramm ein, so entsteht ein Kurvenzug, der über die Eigenschaften des betreffenden Systems völligen Aufschluß liefert.

Bei diesen Untersuchungen sind nun zwei Hauptfälle zu unterscheiden, die prinzipiell verschiedene Gleichgewichtsbedingungen ergeben, nämlich, daß beide Komponenten in festem Zustande keine Mischbarkeit miteinander zeigen, und dann, daß sie eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden. Nichtmischbarkeit in festem Zustand kommt dadurch in den Schmelzdiagrammen zum Ausdruck, daß die primäre Ausscheidung beider Kristallarten längs zweier Kurven erfolgt, die sich im eutektischen Punkte schneiden, und daß die ge-

meinsame Erstarrung aller Schmelzen bei ein und derselben Temperatur vor sich geht. Dagegen verläuft die Kurve des Kristallisationsbeginnes kontinuierlich zwischen den reinen Komponenten, wenn die Metalle auch im festen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind; das Gebiet des völlig Erstarrten ist in diesem Falle von dem des vollkommen Flüssigen durch einen Bezirk getrennt, in dem Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den ausgeschiedenen Kristallarten besteht; Hr. Roozeboom¹⁾ hat zuerst die hierbei möglichen Formen der Schmelzkurve aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet.

Diese einfachen Kristallisationsbedingungen werden jedoch sehr selten bei der Untersuchung von Legierungen angetroffen, es treten vielmehr durch Bildung einer oder mehrerer Verbindungen zwischen den Komponenten, unvollständige Mischbarkeit in festem Zustande und das Vorhandensein polymorpher Umwandlungen häufig wesentliche Verwickelungen bei der Untersuchung der Konstitution auf.

Für das Vorhandensein einer Verbindung in der Legierungsreihe ergeben sich bei Nichtmischbarkeit in festem Zustande folgende Kriterien:

1. Die Schmelzkurve muß bei der der Verbindung entsprechenden Konzentration ein relatives Maximum besitzen.
2. Die eutektischen Horizontalen müssen hier enden.
3. Eine Legierung, deren Zusammensetzung der Verbindung entspricht, muß bei konstanter Temperatur schmelzen.

Ist dagegen die Verbindung nicht unzersetzt schmelzbar, sondern spaltet sie sich beim Erwärmen in eine Schmelze und eine Kristallart, so hat man es mit dem Fall eines „verdeckten Maximums“ zu tun; die für diesen Fall typischen Kennzeichen hat Hr. Tammann²⁾ entwickelt.

Wenn schließlich die Verbindung in geschmolzenem Zustande ihre Bestandteile zu lösen vermag, so muß sie, wie Hr. Ruer³⁾ nachgewiesen hat, im Gleichgewichtszustand dissoziiert sein, auch dadurch entsteht eine weitere Schwierigkeit für den Nachweis ihrer Existenz.

1) B. H. W. Roozeboom, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **30**. 1899.

2) G. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **37**. p. 303. 1903.

3) R. Ruer, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **59**. p. 1. 1907.

Dann kommt es häufig vor, daß die ausgeschiedenen Kristalle bei weiterer Temperaturerniedrigung in eine andere Modifikation übergehen können; die hier theoretisch möglichen Fälle hat Hr. Roozeboom¹⁾ eingehend behandelt.

So zuverlässig auch die aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse sind, so ist es doch sehr erwünscht, die auf diesem Wege erhaltenen Aufschlüsse noch durch die Untersuchung anderer physikalischer Eigenschaften zu stützen bzw. zu erweitern.

Zu diesem Zweck dient in erster Linie die mikroskopische Untersuchung der auf Spiegelglanz polierten Reguli, ferner kann auch nach Hrn. Maey²⁾ die Bestimmung der spezifischen Volumen in Abhängigkeit von der Konzentration über das Auftreten von Verbindungen Aufschluß geben.

Verläuft die Ausscheidung oder Umwandlung der Kristalle unter sehr geringer Wärmetönung, so wird man aus der thermischen Analyse hierüber keine Aufklärung erhalten können, wohl aber sind hierzu Methoden geeignet, die sich auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Legierungen stützen.

So wurde durch Untersuchung der Permeabilität die Erforschung einer Anzahl von Legierungen betreffs der in ihnen auftretenden Umwandlungen ermöglicht; Hr. Guillaume untersuchte auf diesem Wege das System Eisen-Nickel, Hr. Sahmen Kupfer-Kobalt, Hr. Voss die Legierungen von Nickel mit Zinn, Blei, Thallium und Magnesium.

Von den elektrischen Eigenschaften wurde zuerst die Bestimmung ihrer elektrolytischen Lösungstension benutzt, um einen tieferen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen, und zwar wurde diese Methode zuerst von Hrn. Andreä³⁾ und Hrn. Laurie⁴⁾ in Anwendung gebracht; jedoch waren die hierbei erhaltenen Resultate mit den auf thermischem Wege gewonnenen nicht in Einklang zu bringen, bis es Hrn. Bilj⁵⁾

1) B. H. W. Roozeboom, *Ztschr. f. physik. Chem.* **30**. p. 413. 1899.

2) E. Maey, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **38**. p. 292. 1901.

3) Andreä, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **7**. p. 241. 1891.

4) Laurie, *Am. Chem. Soc.* **65**. p. 1031. 1894.

5) Bilj, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **41**. p. 641. 1902.

für das System Quecksilber-Cadmium und dann Hrn. Puschin¹⁾ für eine große Reihe von Legierungen gelang, eine hinreichende Übereinstimmung mit den Aussagen des Schmelzdiagramms zu erhalten.

Eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit binärer Metallegierungen von ihrer Konstitution war von vielen Forschern vermutet worden; doch ergaben sich, da eine klare Erkenntnis der Konstitution fehlte, keine eindeutigen Beziehungen. Erst Hrn. Guertler²⁾ gelang es, diese Abhängigkeit durch Vergleich mit den Ergebnissen der thermischen Analyse aufzudecken; er kam auf Grund des reichen, ihm vorliegenden Tatsachenmaterials zu folgenden Regeln:

1. Die Leitfähigkeit binärer Metallegierungen, in denen keine Mischkristalle auftreten, ist eine lineare Funktion der Volumenkonzentration.

2. Die Leitfähigkeit von metallischen Mischkristallen ist stets um vieles geringer als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

3. Die Leitfähigkeitskurve solcher Legierungen, in denen Verbindungen auftreten, ist durch einen Knick bei der entsprechenden Konzentration charakterisiert.

4. Herrscht unvollständige Mischbarkeit in festem Zustande, so wird sich die Mischungsgrenze ebenfalls als Knick auf der Leitfähigkeitskurve ausprägen, indem der Verlauf der Kurve von diesem Punkt bis zum Wiederauftreten der Mischkristalle linear erfolgt.

Wenn auch einige Folgerungen, die Hr. Guertler betreffs des Auftretens von Verbindungen in den Legierungsreihen zog, sich als nicht stichhaltig erwiesen, so liegt diese der Methode anscheinend anhaftende Unsicherheit wohl zum großen Teil daran, daß die Leitfähigkeitsbestimmung, auf die Hr. Guertler sich bezieht, nicht an gegossenen, langsam gekühlten Stäben, sondern an gezogenen Drähten der betreffenden Legierungen vorgenommen wurden; durch eine derartige Bearbeitung kann jedoch häufig das Leitvermögen wesentlich beeinflußt und eine Verschleierung der in Wirklichkeit herrschenden Verhältnisse

1) Puschin, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 56. p. 1. 1907.

2) Guertler, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 51. p. 397. 1906.

herbeigeführt werden, so daß man es durch die Untersuchungen von Hrn. Guertler als erwiesen betrachten kann, daß wie jedes reine Metall, so auch jede Metallverbindung durch eine für sie typische spezifische Leitfähigkeit charakterisiert ist und sich auf der Leitfähigkeitskurve nach Maßgabe der in der Legierungsreihe herrschenden Kristallisationsverhältnisse ausprägen wird, daß ferner die elektrische Leitfähigkeit ein sehr sicheres Kriterium für das Auftreten von Mischkristallen bildet.

Auch zwischen dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens und der Konstitution der Legierungen gelang es Hrn. Guertler¹⁾, Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, und zwar ergab sich, daß die Kurve, welche die prozentische Änderung des Leitvermögens in einem bestimmten Temperaturintervall in Abhängigkeit von der Konzentration der erstarrten Schmelzen angibt, den Leitfähigkeitskurven bei konstanter Temperatur proportional ist. Da die große Sprödigkeit vieler Metalllegierungen es häufig unmöglich macht, den Metallen eine für exakte Leitfähigkeitsbestimmungen geeignete Form zu geben, so hat Hr. Guertler vorgeschlagen, diese letzte Methode der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten an Stelle des Leitvermögens selbst zur Ermittlung der Konstitution zu benutzen.

Zweiter Teil.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen.

Über die thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen sind seit Entdeckung der Thermoelektrizität durch Seebeck 1826 bis in die neueste Zeit zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Man fand, daß sich die Legierungen in thermoelektrischer Hinsicht teils in die Reihe ihrer Komponenten einordnen ließen, teils aber auch weit außerhalb dieser ständen. So waren es vor allem die Untersuchungen E. Becquerels²⁾ über Antimon-Zink- und Antimon-Cadmiumlegierungen, die zu der Vermutung Anlaß gaben, daß Legierungen von gleichen Äquivalenten beider Komponenten besonders hohe thermo-

1) Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54. p. 88. 1907.

2) E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. (4) 8. 1866.

elektrische Kräfte besäßen, ohne daß jedoch diese Vermutung durch weitere Versuche bestätigt werden konnte. Auch irgendwelche anderen Anhaltspunkte schienen für diese Eigenschaft der Legierungen gänzlich zu fehlen, nur so viel ergab sich, daß die Thermokräfte selten eine rein additive Funktion ihrer Zusammensetzung waren. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob sich nicht doch Beziehungen zwischen Thermokraft und anderen Eigenschaften der Legierungen finden ließen, und zwar mußte hierbei in erster Linie ihre chemische Konstitution, in die wir dank der zahlreichen metallographischen Arbeiten der letzten Jahre einen tieferen Einblick gewonnen haben, in Betracht kommen, da die Thermokraft geradeso wie andere physikalische Eigenschaften eines Metalls häufig durch schon geringe Zusätze bedeutend geändert wird, auch die Art der Bearbeitung, z. B. Ausglühen, Hämmern, Pressen, die in gewissem Sinne die molekulare Anordnung der Substanz bedingt, von wesentlichem Einfluß auf die Thermokraft sein kann; jedoch ergab die bisherige Literatur keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein solcher Beziehungen, außer einer kurzen Notiz von Hrn. Sahmen¹⁾ gelegentlich der Untersuchung des Systems Kupfer-Kobalt, auf das ich später noch eingehender zurückkomme.

Bekanntlich ist die Thermokraft bei größeren Temperaturdifferenzen diesen nicht mehr proportional, sondern erreicht im allgemeinen bei einer bestimmten Temperatur einen extremen Wert. Diese Eigenschaft stellt sich durch die Formel von Avenarius dar

$$E = a(t_1 - t_0) \pm b(t_1^3 - t_0^3),$$

wo t_0 die Temperatur der einen, t_1 die der anderen Lötstelle bedeutet, und a und b zwei für die betreffende Substanz charakteristische Größen sind, die Tait zur Konstruktion seiner Thermokraft-Diagramme benutzte, indem er den Differentialquotienten dE/dt als Ordinate, die Temperatur als Abszisse auftrug. Da b im Verhältnis zu a stets sehr klein ist, so wird man bei kleinen Temperaturdifferenzen in erster Annäherung das zweite Glied gegen das erste vernachlässigen können, wie

1) Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. 1908.

denn auch die hier untersuchten Thermokräfte, indem die eine Lötstelle auf 0° gehalten wurde, während die Temperatur der anderen zwischen 18° und 40° variierte, der Temperaturzunahme angenähert proportional waren, wie aus den mitgeteilten Tabellen hervorgeht.

Die thermoelektrische Eigenschaft einer Substanz soll hier als die E.M.K. in Mikrovolt definiert werden, die sie zwischen 18° und 19° gegen elektrolytisch reines Kupfer hervorruft, und zwar positiv, wenn der Strom vom Kupfer durch die warme Lötstelle zu ihr gerichtet ist. Trägt man diese für verschiedene Legierungen erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Konzentration in ein Koordinatensystem ein, so gibt die dadurch entstehende Kurve ein Bild der thermoelektrischen Eigenschaften des betreffenden Systems, unabhängig von dem Vergleichsmetall.

A. Versuchsanordnung.

Die Herstellung der Legierungen erfolgt in der Weise, daß Substanzmengen von 0,5 g, die nach Gewichtsprozenten auf Milligramm genau gewogen worden waren, in Glastiegeln aus Jenaer Hartglas im Wasserstoffstrom geschmolzen und dann in vorher mit Quecksilber kalibrierten, ebenfalls aus Hartglas hergestellten Kapillarröhren mit der Wasserstrahlpumpe bis zu 3 cm angesaugt wurden. Diese geringen Mengen erwiesen sich als völlig ausreichend und hatten den Vorteil, daß die Legierungen einheitlich erstarrten und durch allmähliche Abkühlung, für die stets bei der Herstellung gesorgt wurde, wie später beschrieben wird, den stabilen Gleichgewichtszustand erreichen konnten; Kontrollversuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, indem ich die Legierungen während mehrerer Stunden im Thermostaten bis in die Nähe ihrer Schmelztemperatur erwärmte und wieder sehr langsam abkühlte, ergaben keine größere Abweichung als 4 Proz. gegen die früheren Werte der Thermokraft und des elektrischen Leitvermögens, lagen also innerhalb der hier zulässigen Versuchsfehlergrenzen. Nur in einigen Fällen waren Abweichungen zu bemerken, die aber durch die Struktur der betreffenden Legierungen ihre Erklärung fanden, worauf ich noch eingehender zurückkommen werde.

Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen, der dadurch hergestellt wurde, daß ich 0,3 mm starken Nickeldraht auf einen Tonzylinder, wie er bei den Bunsenelementen Verwendung findet, wickelte und die einzelnen Windungen durch ein Gemisch von gebrannter Magnesia und Wasserglas voneinander isolierte. Der noch mit mehreren Schichten Asbestpapier umwickelte Ofen wurde in einen größeren Zylinder gestellt und der Zwischenraum durch Asbest ausgefüllt. Bei

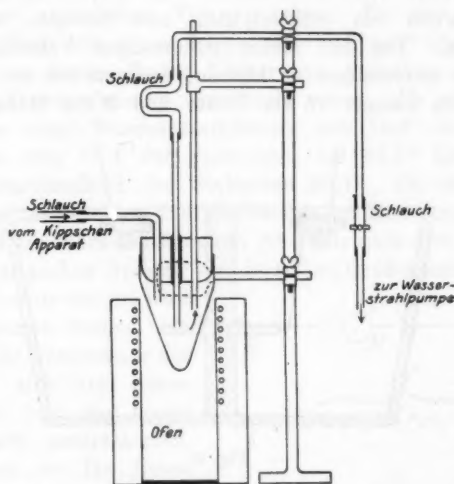


Fig. 1.

Zimmertemperatur hatte der Ofen einen Widerstand von 11 Ohm. In den inneren Zylinder wurde das Schmelzgefäß gesenkt, und die eintretende Schmelzung des Gemisches konnte direkt beobachtet werden, die erreichte Temperatur wurde durch ein Thermoelement aus Eisenkonstantan bestimmt. Der Ofen wurde unter Zuhilfenahme eines Vorschaltwiderstandes von 22 Ohm an die 110 Voltleitung gelegt. Unter allmählicher Ausschaltung des Vorschaltwiderstandes war es möglich, bereits nach 12 Minuten eine Temperatur von 600° im Schmelzgefäß zu erreichen.

Die in den Röhrchen hochgesaugten Schmelzen wurden langsamer Abkühlung überlassen. Das Ansaugen der Schmelzen ließ sich durch einen mit einer Schraube versehenen Quetschhahn in der gewünschten Weise regulieren. Der Wasserstoff wurde dem Kippschen Apparat entnommen und durch zwei Waschflaschen geleitet. In Fig. 1 ist die zur Schmelzung benutzte Anordnung skizziert.

Die so erhaltenen Stäbchen von 2—3 cm Länge wurden dann mittels Wasserstoffflamme mit Kupferdraht, der von Kahlbaum als elektrolytisch rein bezogen war, verschmolzen. Um bei einem jedesmaligen Versuch mehrere Elemente untersuchen zu können, benutzte ich ein Glasgefäß von 22 cm Länge, 15 cm Breite und 9 cm Höhe. In der

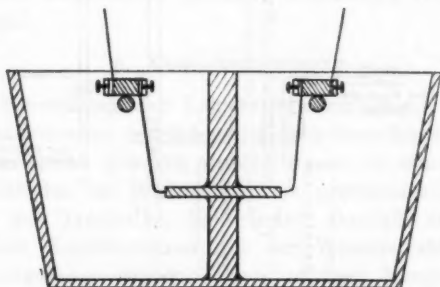


Fig. 2.

Längsrichtung war eine zweiteilige Wand eingekittet, deren obere Hälfte herausgenommen werden konnte, so daß zwei voneinander getrennte Räume entstanden. Zwischen die beiden Teile der Wand konnten dann je 12 der so hergestellten Thermolemente dicht eingesetzt werden. Die Verbindung der Elemente mit dem Meßinstrument erfolgte durch Klemmen, die auf Glasstäben voneinander isoliert angebracht waren. Die Glasstäbe waren zu beiden Seiten der Wand zwischen den beiden Querwänden des Gefäßes befestigt. Fig. 2 stellt einen Querschnitt durch das Gefäß dar.

Die eine Lötstelle der Elemente wurde stets auf der Temperatur des schmelzenden Eises gehalten, während die

Temperatur der anderen zwischen 18° und 40° lag. Zur Erwärmung wurde Paraffinöl, und nicht Wasser verwendet, um bei eventuellen Kontaktfehlern das Auftreten elektrolytischer Ströme zu verhindern. Die Temperaturablesung geschah mittels eines Thermometers, das noch Zehntelgrade abzulesen gestattete und dessen Gefäß in unmittelbare Nähe der Lötstellen gebracht wurde. Eine Berücksichtigung der Wärmeleitungsverluste durch die Stäbchen war wegen ihres geringen Leistvermögens und kleinen Querschnitts nicht erforderlich, wie ein mit Wismut angestellter Versuch zeigte. Zu dem Versuch wurde ein Stab von 4 cm Länge und $12,5 \text{ mm}^2$ Querschnitt verwendet, in dessen Enden Löcher zur Aufnahme der Lötstelle des Thermoelements angebracht waren. Es zeigte sich hierbei bei einer Temperaturdifferenz von $19,8^{\circ}$ der Bäder eine solche von $19,4$ der Stabenden, bei $37,2^{\circ}$ betrug der Temperaturunterschied der Stabenden $36,4^{\circ}$. Da der Querschnitt der untersuchten Thermoelemente im Mittel nur 1 mm^2 betrug und die Wärmeleitfähigkeit jedenfalls nach dem Wiedemann-Franz'schen Gesetze von derselben Größenordnung wie die des Wismuts war, so wird man annehmen dürfen, daß die wirkliche Temperatur der Lötstellen sich von denen der Bäder nur um einige Zehntelgrade unterschieden, so daß bei der für diesen Zweck erforderlichen Meßgenauigkeit dieser geringe Unterschied vernachlässigt werden konnte.

Die Messung der Thermokräfte wurde mittels der in Fig. 3 skizzierten Kompensationsmethode ausgeführt. Der Hauptstromkreis wurde gebildet von einem Wolffschen Rheostaten von 10000 Ohm W , einem Akkumulator E und einem Milliampereometer M . Die Zweigleitung bestand aus den Thermoelementen im Behälter B und einem Galvanometer nach

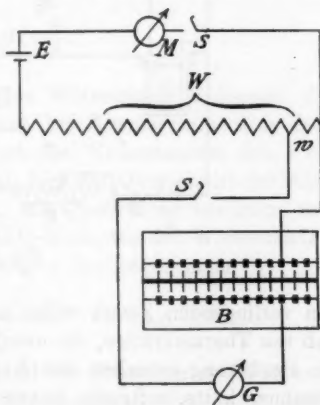


Fig. 3.

Desprez-d'Arsonval von $1,25 \cdot 10^{-6}$ Volt-Empfindlichkeit. Zeigte das Milliampereometer bei Stromlosigkeit von G den Strom i an, so war die Thermokraft des untersuchten Elements bei der betreffenden Temperatur $E = i \cdot w$. Bei den verhältnismäßig hohen Werten der Thermokraft, die hier im allgemeinen vorlagen, wurde für w ständig 0,1 Ohm gewählt, die Kompensation durch Änderung von W bewirkt, so daß der Ausschlag des Milliampereometers die Thermokraft direkt in 10^{-4} Volt abzulesen gestattete. Bei Elementen mit geringerer Thermokraft wurden die Ablenkungen des Galvanometerspiegels zur Messung benutzt. Die Empfindlichkeit beider Meßmethoden war für

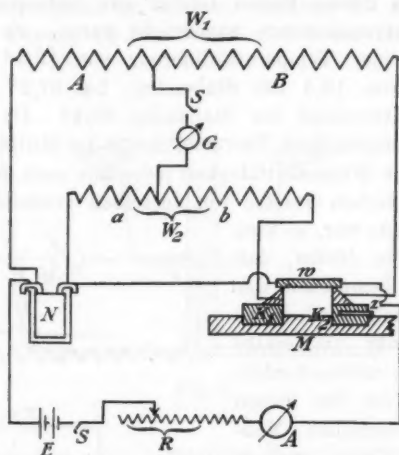


Fig. 4.

den vorliegenden Zweck völlig ausreichend; ein störender Einfluß von Thermokräften, die eventuell in der Zweigleitung durch die Berührung zwischen den Kupferdrähten und den Messingklemmen hätte auftreten können, war durch Versuche nicht nachzuweisen.

Zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Legierungen benutzte ich die Thomsonsche Brückenordnung, wie sie in Fig. 4 wiedergegeben ist. Als Stromquelle dienten zwei Akkumulatoren E . Die Stromstärke wurde durch den

Regulierwiderstand R variiert und am Amperemeter A , dessen Meßbereich bis zu 5 Ampere ging, abgelesen. Verglichen wurde der Widerstand der Elemente, deren Widerstand unter 1 Ohm lag, mit einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Widerstandsnormale von 0,01 Ohm, die in einem mit Paraffinöl gefüllten Glasgefäß hing, während bei höheren Widerständen die Wheatstonesche Brückenordnung benutzt wurde. Die zu untersuchenden Stäbchen wurden auf die Messingschneiden, die die Form eines dreiseitigen Prismas hatten, der Klötze K_1 und K_2 gelegt, auf denen sie durch zwei Kautschukfedern mit gleichbleibendem Druck festgehalten wurden. K_1 war auf den Maßstab N fest angebracht, während K_2 verschoben und die Entfernung der Schneiden durch den Zeiger Z bestimmt werden konnte. W_1 war ein Rheostat von 10000 Ohm, W_2 ein solcher von 1000 Ohm, G ein Dosen-galvanometer. Ist letzteres durch entsprechende Regulierung von W_1 und W_2 stromlos, so gilt die Beziehung

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} = \frac{0,01}{w}$$

$$w = 0,01 \cdot \frac{B}{A},$$

wenn A, B, a, b die entsprechenden Widerstände bedeuten. Da das Leitvermögen einer Substanz bei Zimmertemperatur definiert ist als der reziproke Wert des Widerstandes, den 1 cm Würfel der Substanz bei 18° hat, hier der Querschnitt der Stäbchen in mm² durch Auswägung mit Quecksilber bestimmt war und 1 Ohm = 10⁻⁹ el.-mag. C.G.S.-Einheiten des Widerstandes, so ergab sich für das Leitvermögen der Legierungen

$$K = \frac{l}{10^{-2} \cdot w \cdot 10^{-9}} = \frac{l}{q \cdot w} \cdot 10^{-7} \text{ el.-mag. Einheiten,}$$

wobei l in cm durch den Abstand der Schneiden gegeben war.

Wie alle physikalischen Eigenschaften sind auch Leitvermögen und Thermokraft an Kristallen vektorieller Natur, in den Kristallen verschieden, je nach der Orientierung der Achsen; man wird daher die hier erhaltenen Resultate als Mittelwerte zwischen den extremen Fällen der Achsenanordnung betrachten müssen.

B. Versuchsergebnisse.

Untersucht wurden auf diesem Wege zunächst Thermokraft und Leitfähigkeit einiger Tellurlegierungen, über die ausgearbeitete Schmelzdiagramme vorlagen, da bisher die Thermokräfte dieser Systeme nicht bestimmt waren, und weil zu erwarten stand, daß etwaige Beziehungen zwischen ihnen und anderen Eigenschaften dieser Legierungen wegen der verhältnismäßig hohen Thermokraft des Tellurs sich hier am deutlichsten ausprägen würden. Verwendet wurde chemisch reines Tellur, und das von der Firma C. A. F. Kahlbaum käufliche. Das chemisch reine Tellur hatte Hr. Prof. Markwald in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, dem ich hierfür auch an dieser Stelle sowie für seine freundlichen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Das Kahlbaumsche Tellur ist bei Verwendung durch * in den Tabellen gekennzeichnet. Die übrigen Substanzen wurden ebenfalls von Kahlbaum bezogen. Auf eine chemische Analyse der hergestellten Legierungen mußte wegen deren großer Schwierigkeit verzichtet werden. Da jedoch die Schmelztemperaturen der betreffenden Mischungen aus den Schmelzdiagrammen bekannt waren, konnte durch die elektrische Heizung leicht eine gerade zum Schmelzen hinreichende Erwärmung bewirkt werden, so daß Tellur-Wasserstoffbildung ausgeschlossen war, andererseits kann die Übereinstimmung in den Werten der Thermokraft und des elektrischen Leitvermögens mehrfach hergestellter Legierungen als Maß für die Erreichung der gewünschten Zusammensetzung dienen.

Zunächst untersuchte ich die von E. Becquerel bereits auf ihr thermoelektrisches Verhalten hin bestimmten Legierungen und fand im wesentlichen dieselben Beziehungen der Thermokraft zwischen den reinen Metallen und den entsprechenden Legierungen. Tab. 1 gibt die gegen Kupfer zwischen 0° und 30° gemessenen Thermokräfte der Legierungen, die nach Becquerel in den Reihen am meisten ihre Komponenten überragen.

Tabelle 1.

	Thermokräfte in 10^{-6} Volt bei 1° Temperaturdifferenz					Mittel
Bi.	- 54	- 58	- 56	- 62	- 58	- 58
Sb	+ 32	+ 30	+ 33	+ 33	+ 31	+ 32
Cd	+ 0,35	+ 0,38	+ 0,37	+ 0,39	—	+ 0,38
Zn	- 0,3	- 0,28	- 0,27	- 0,29	—	- 0,28
90% Bi, 10% Sb	- 76	- 78	- 74	- 79	- 78	- 77
Sb-Cd gl. Äquiv.	+ 306	+ 302	+ 308	+ 304	—	+ 305
Sb-Zn gl. Äquiv.	+ 109	+ 115	+ 112	+ 107	—	+ 110

Cadmium und Zink erhöhen die Thermokraft von Antimon, mit diesem zu gleichen Äquivalenten gemischt, um das Zehnfache bzw. Dreifache, während die Thermokraft von Wismut durch 10 Proz. Antimon um ca. 40 Proz. erniedrigt wird.

Reines Tellur.

Für Tellur gibt Becquerel ca. 400 Mikrovolt für 1° Temperaturdifferenz an; die sonstigen Angaben in der Literatur hierüber sind ziemlich widersprechend. Bei der Bestimmung der Thermokraft des chemisch reinen Tellurs erhielt ich zunächst sehr stark voneinander abweichende Werte. Die Ursache hierfür zeigte sich schließlich in den verschiedenen Abkühlungsbedingungen, unter denen die zur Messung dienenden Stäbchen hergestellt wurden. Die Thermokraft des Tellurs erwies sich als um so größer, je schneller die Abkühlung erfolgte. Besonders deutlich tritt dieser Einfluß bei den Elementen 178 a/e Tab. 2b zutage. Hier war es gelungen, das geschmolzene Tellur so schnell in die Kapillare zu saugen, daß es diese auf eine Länge von ca. 15 cm erfüllte. Dieser Faden ragte um etwa 7 cm aus dem Schmelzgefäß heraus und mußte somit in seinem oberen Teil wesentlich schneller erstarrten, als das im Tiegel langsam abkühlende Ende. Der Stab wurde in fünf Teile geteilt und die Thermokraft der einzelnen gemessen; dabei zeigten die oberen Teile einen höheren Wert als die unteren langsam gekühlten. Ich versuchte nun den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit dadurch zu bestimmen, daß ich die Elemente Nr. 83 a/d und 86—86 c

Tabelle 2a.

Tellur.

Nr.	Abkühlungs- bedingungen	Thermokraft in 10^{-3} Volt für ver- schiedene Temperaturdifferenzen				Thermokraft für 1° Temp.-Diff.
1a	an der Luft schnell erkaltet	$T=16,5^{\circ}$ $E=8,1$	$T=23,8^{\circ}$ $E=11,6$	$T=31^{\circ}$ $E=15,2$	$T=39,2^{\circ}$ $E=19,2$	$E=490 \cdot 10^{-6}$ Volt
1b	"	17° 8,85	22,9° 12,0	30,5° 15,9	38,1° 19,8	521 "
1c	"	17,8° 8,94	22,3° 11,7	29,4° 15,2	37° 19,2	518 "
1d	"	17,6° 7,8	22° 9,8	28,8° 12,7	36,3° 16	442 "
4a	i. Tiegel lang- sam erkaltet	18° 4,0	21,8° 4,85	28,2° 6,86	35,8° 7,95	223 "
4b	"	18,2° 3,79	21,7° 4,55	27,8° 5,84	35° 7,21	208 "
4c	"	18,3° 4,0	21,5° 4,65	27,4° 5,96	40,5° 8,8	219 "
10a	an der Luft gekühlt	18° 6,2	25,6° 8,92	33,7° 11,6	38,8° 13,4	346 "
10b	"	17,7° 7,15	25° 10,2	32,9° 13,3	37,5° 15,2	405 "
10c	"	17,5° 7,21	24,4° 10,1	32° 13,2	36,6° 15,1	411 "
*27a	im Tiegel erkaltet	19,2° 6,0	24,7° 7,2	33,1° 10,2	37,5° 11,55	310 "
*27b	"	19° 6,4	24,2° 7,82	32,3° 10,9	36,4° 12,2	335 "
*83	im Tiegel abgekühlt	19,6° 4,9	25,3° 6,4	34° 8,45	41,2° 10,2	250 "
*83a	"	19,8° 5,05	24,8° 6,5	33° 8,7	39,7° 10,3	262 "
*83b	"	19,1° 5,38	24,2° 6,82	32,2° 9,05	38,4° 10,4	280 "
*83c	"	18,8° 5,0	23,7° 6,4	31,3° 8,36	37,2° 9,8	266 "
*83d	"	18,5° 5,06	23,3° 6,45	30,4° 8,4	36,3° 10,1	274 "

Tabelle 2b.

Tellur.

Nr.	Abkühlungsbedingungen	Thermokraft in 10^{-6} Volt	
		unmittelbar nach der Herstellung	nach Erwärmung auf 400°
86	im Tiegel erkaltet	275	178
86 a	"	285	172
86 b	"	268	165
86 c	"	255	180
178 a	an der Luft schnell erkaltet	530	168
178 b	"	510	172
178 c	"	452	164
178 d	im Tiegel langsamer als 178 a, b, c, gekühlt	408	168
178 e	"	324	162
191 a	im Tiegel langsam erkaltet	185	158
191 b	"	204	170
191 c	"	185	165
192 a	"	170	158
192 b	"	162	156
192 c	schneller als 192 a, b abgekühlt	226	168
198	in Wasser abgeschreckt	425	—
198 a	"	423	—
307 b	"	480	—
307 c	"	431	—
307 d	"	405	—
307 e	"	443	—
307 f	"	432	—
333 a	im Tiegel erkaltet	200	—
333 b	"	205	—
333 c	"	196	—
333 d	"	228	—
337 a	"	260	—
337 b	"	240	—
337 c	"	272	—

Tabelle 2b (Fortsetzung).

Nr.	Thermokraft in 10^{-6} Volt nach Erwärmung auf							
	146°	196°	247°	298°	331°	345°	351°	354°
198	428	422	426	420	424	431	423	156
198a	420	417	422	429	425	421	419	162
307b	478	483	477	486	488	482	479	153
307c	430	438	432	435	434	436	432	158
307d	408	402	406	403	407	404	401	154
307e	438	441	442	439	445	448	442	162
307f	435	430	437	438	431	436	430	153
333a	—	—	—	—	203	206	201	152
333b	—	—	—	—	205	203	204	155
333c	—	—	—	—	198	194	193	160
333d	—	—	—	—	224	229	224	165
337a	—	—	—	—	262	267	263	158
337b	—	—	—	—	238	240	237	156
337c	—	—	—	—	270	268	267	162

Tabelle 2c.

Tellur.

Elektrisches Leitvermögen in absolutem el.-mag. Maß					
für α -Tellur			für β -Tellur		
Nr.	$K_1 \times 10^7$	$K_2 \times 10^7$	Nr.	$K_1 \times 10^7$	$K_2 \times 10^7$
191a	1,35	0,13	1a	0,04	0,005
191b	1,7	0,32	1b	0,05	0,004
191c	1,4	0,19	1c	0,03	0,005
192a	1,7	0,34	178a	0,03	0,003
192b	2,1	0,38	178b	0,025	0,004
192c	1,8	0,35	178c	0,06	0,003
333c	2,1	0,36			
nach Erwärmung auf 354°			gleich nach Herstellung		
307b	0,95	←		0,07	
307c	1,2	←		0,09	

in einem Thermostaten während 2 Stunden auf 325° erwärmte und sie dann auf Zimmertemperatur während 3 Stunden langsam erkalten ließ. Die Temperaturablesung geschah mit einem Quecksilberthermometer, dessen Gefäß sich zu sicherer Bestimmung in einem Messingklotz befand, der unmittelbar neben den Stäbchen lag. Hierauf wurde die Thermokraft der Elemente wieder bestimmt; es zeigte sich jedoch keine Änderung. Dann erwärmte ich die Elemente bis auf ca. 400° während 3 Stunden und ließ sie dann wieder allmählich auf Zimmertemperatur abkühlen. Jetzt trat eine Änderung in der Thermokraft ein, und zwar eine starke Erniedrigung bei den Elementen, die vorher einen hohen Effekt gegeben hatten, eine sehr schwache bei denen, deren Thermokraft unter 200 Mikrovolt lag. Spalte 4 Tab. 2b gibt die so erhaltenen Werte. Die Abweichungen, die diese untereinander aufweisen, sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Stäbchen vor der Erwärmung von dem Kupferdraht, mit dem sie verschmolzen waren, befreit und zur darauf folgenden Messung wieder neu mit Kupfer verschmolzen werden mußten. Diese Maßregel war notwendig, denn nach Hrn. Masumi Chikashige¹⁾ erniedrigt Kupfer den Schmelzpunkt von Tellur bis zur eutektischen Temperatur von 340° , und da diese Temperatur hier überschritten werden mußte, war die Entfernung der Kupferdrähte erforderlich. Nach der Erwärmung wurden die Stäbchen dann wieder möglichst vorsichtig nur durch Erwärmung der äußersten Enden mit Kupferdraht verschmolzen. Doch scheinen die Abweichungen in den Werten darauf hinzudeuten, daß nicht in allen Fällen die Verhütung zu hoher Erwärmung der mittleren Teile des Elements erreicht werden konnte.

Um nun genauer zu bestimmen, ob diese Änderung der Thermokraft durch das Überschreiten einer bestimmten Temperatur beim Erkalten bedingt wäre, erwärmte ich mehrere Elemente im Thermostaten auf verschieden hohe Temperaturen während 3 Stunden und ließ sie dann wieder während 3 Stunden langsam abkühlen. Die Fortsetzung von Tab. 2b p. 308 ergibt die nach jedesmaliger Erwärmung erhaltenen Werte. Dabei

1) M. Chikashige, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54. 1907.

zeigt es sich, daß bis zu 351° keine Änderung der Thermokraft eintrat, wohl aber beim Überschreiten dieser Temperatur bei 354° . Die hierbei für die Thermokraft erhaltenen Werte stimmen mit den Resultaten, die nach Erwärmung auf 400° erhalten wurden, hinreichend überein. Da nun der Übergang einer Kristallart in eine andere durch eine diskontinuierliche Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet ist, hier aber bei 354° eine derartige Diskontinuität auftritt, so muß man annehmen, daß Tellur in zwei Modifikationen vorkommt, und zwar ist nach diesen Messungen oberhalb 354° die β -Modifikation stabil, die sich mit sinkender Temperatur bei hinreichend geringer Abkühlungsgeschwindigkeit in Tellur α umwandelt. Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit zu groß, um völlige Umwandlung zu ermöglichen, so wird auch bei niederen Temperaturen Tellur β neben Tellur α zu finden sein. Da durch schnelles Abschrecken Thermokräfte bis zu 600 Mikrovolt erreicht wurden, wird man schließen müssen, daß die β -Modifikation durch Werte, die höher als 500 Mikrovolt sind, charakterisiert ist, der α -Modifikation dagegen 160 Mikrovolt entsprechen; die dazwischen liegenden erhaltenen Werte erklären sich durch unvollständige Umwandlung. Auf thermischem Wege ist diese Umwandlung nicht nachweisbar, wie dies z. B. bei den Metallen der Eisengruppe in vielen Fällen auch nicht möglich ist.

Das elektrische Leitvermögen des Tellurs wurde eingehend von Matthiessen¹⁾ und Exner²⁾ untersucht. Matthiessen fand, daß Tellurdrähte, die durch Pressung erzeugt waren, beim Erwärmen ein ganz unregelmäßiges Verhalten gegen den galvanischen Strom zeigten und daß der Widerstand bei Zimmertemperatur ein wesentlich höherer wurde, wenn man die Drähte vor der Messung auf etwa 200° erwärmt hatte, als wie er gleich nach der Herstellung ohne vorherige Erwärmung gewesen war.

Hrn. Exner gelang es nachzuweisen, daß das Leitvermögen des Tellurs bei Zimmertemperatur wesentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, der man das zur

1) Matthiessen, Pogg. Ann. 115. 1862.

2) Exner, Pogg. Ann. 158. 1876.

Messung dienende Stück unterwirft, und zwar ergab sich die Leitfähigkeit um so geringer, je länger er den Stab von ca. 250° auf Zimmertemperatur abkühlen ließ. Den Grund für dieses höchst auffällige Verhalten erblickt Hr. Exner in der außerordentlich stark ausgeprägten kristallinen Struktur des Tellurs. Die Leitfähigkeit einer Substanz wird um so geringer werden, je mehr sich ihre Kristallflächen und Spaltungsebenen gegeneinander verschieben, somit die intermolekularen Zwischenräume vergrößern können, und alle Umstände, welche eine derartige Lockerung des molekularen Gefüges herbeizuführen imstande sind, werden auch eine Erniedrigung des Leitvermögens bewirken. Eine derartige Ursache wird in erster Linie die Erwärmung auf hohe Temperatur und dann langsam erfolgende Abkühlung sein, wie es auch die Messungen von Hrn. Exner vollkommen bestätigen. Infolge dieses Einflusses der Vorgeschichte ist es nicht möglich, von einer spezifischen Leitfähigkeit des Tellurs bei Zimmertemperatur zu sprechen, man kann höchstens die in den extremsten Fällen erhaltenen Werte als ungefähren Anhalt benutzen.

Da die hergestellten Tellurstäbe häufig Einschlüsse und Zwischenräume im Inneren aufwiesen, konnte nur ein Teil von ihnen zur Leitfähigkeitsbestimmung verwendet werden. Die größte Leitfähigkeit zeigte sich bei der durch langsames Erkalten im Tiegel hergestellten α -Modifikation gleich nach der Herstellung. Erwärmte ich das Material auf etwa 250° und ließ es allmählich während 2 Stunden abkühlen, so ergab sich in Übereinstimmung mit Hrn. Exner die Leitfähigkeit, wieder bei Zimmertemperatur gemessen, bis um das Zehnfache niedriger als zuerst. Wiedererwärmung und dann schnell erfolgende Abkühlung führten wieder ein höheres Leitvermögen herbei. Für die durch schnelles Abkühlen gewonnene β -Modifikation ergaben sich qualitativ ganz dieselben Erscheinungen, auch hier sank durch Erwärmung und langsames Abkühlen die Leitfähigkeit bis unter den zwölften Teil des ursprünglichen Wertes. Quantitativ erwies sich jedoch die Leitfähigkeit der β -Modifikation um fast 100 mal niedriger als die entsprechende, sofort nach der Herstellung gemessene von α -Tellur, so daß man trotz ihrer Abhängigkeit von der Vorgeschichte hierin doch ein gewisses Charakteristikum für die beiden Arten er-

blicken kann. Die extremen Werte der Leitfähigkeit sind in absolutem elektromagnetischem Maß in Tab. 2c zusammengestellt. Die dort angeführten Elemente 307 b und c zeigen, wenigstens der Größenordnung nach, in genügender Übereinstimmung mit den anderen Werten die Änderung der Leitfähigkeit beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur. Die der Leitfähigkeit K_1 für α -Tellur näher liegenden Werte beruhen darauf, daß die Stäbchen durch die in diesem Falle notwendige neue Verlötung mit den Kupferdrähten auf höhere Temperatur gebracht wurden und an der Luft langsam erkalteten. Hat man es mit einem Konglomerat beider Kristallarten zu tun, so wird man, wie bei den Thermokräften, so auch hier, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit verschiedene, zwischen den Extremen liegende Mittelwerte erhalten müssen. So ergaben sich für die Elemente 27a und 27b, deren Thermokraft 310 bzw. 335 Mikrovolt betrug,

$$K_1 = 0,34 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 0,06 \cdot 10^{-7},$$

$$K_1 = 0,34 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 0,06 \cdot 10^{-7}.$$

Herr Exner fand als extremste Werte für die beiden von ihm untersuchten Stäbe im Mittel:

$$K_1 = 0,17 \cdot 10^{-7},$$

$$K_2 = 0,026 \cdot 10^{-7}.$$

Da Hr. Exner gepulvertes Tellur in Glasröhren zusammenschmolz und an der Luft erstarren ließ, wird man annehmen müssen, daß die Umwandlung in α -Tellur nicht vollkommen gewesen ist, was dann auch in Einklang mit den von ihm gegebenen Werten für die Leitfähigkeit stehen würde.

Tellur-Antimon-Legierungen.

Das System Tellur-Antimon wurde von den Herren Fay und Ashley¹⁾ auf thermischem und mikroskopischem Wege untersucht. Die von ihnen gefundene Schmelzkurve ist in Taf. V, Fig. 1 eingetragen. Wie das Schmelzdiagramm zeigt, erniedrigt Zusatz von Antimon anfänglich den Schmelzpunkt des Tellurs bis zur eutektischen Kristallisation bei 421°. Dann steigt die Kurve

1) Fay u. Ashley, Am. Chem. Journ. 27. 1902.

bis zu einem Gehalt von 60 Proz. Tellur steil an, erreicht hier mit 629° einen Höhepunkt, fällt dann wieder ab und endigt bei der dem Schmelzpunkt reinen Antimons entsprechenden Temperatur. Das hier auftretende Maximum deutet auf die Existenz einer Verbindung hin, der die Formel Sb_2Te_3 mit 61,37 Proz. Tellur entsprechen würde. In der Tat zeigte eine Legierung dieser Zusammensetzung ein einheitliches Erstarren bei 629° , ihr Gefüge erschien unter dem Mikroskop völlig einheitlich, so daß das Vorliegen dieser Verbindung dadurch erwiesen ist. Bei der Aufnahme von Abkühlungskurven von Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen reinem Tellur und der der Verbindung entsprechenden Konzentration lag, konnten die Herren eutektische Haltepunkte beobachten, nicht aber bei den Legierungen im Intervall von 0—61,37 Proz. Tellur. Sie vermuteten daher, daß sich zwischen Antimon und der Verbindung beim Zusammenschmelzen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, und diese Ansicht fand auch durch die mikroskopische Untersuchung ihre Bestätigung. Demnach ergibt sich aus der thermischen Analyse des Systems Tellur-Antimon, daß sich in ihm die Verbindung Sb_2Te_3 bildet; diese Verbindung zeigt mit reinem Tellur keine nachweisbare Mischbarkeit in festem Zustande, wohl aber bildet sie mit Antimon eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

Um die thermoelektrischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit dieser Legierungsreihe zu untersuchen, stellte ich ca. 80 Stäbchen in der angegebenen Weise her. Die hierbei erhaltenen Werte der Thermokräfte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Übereinstimmung in den aus verschiedenen Schmelzen erhaltenen Resultaten kann als genügend betrachtet werden, der Grund für die Abweichungen ist wohl in der verschiedenen Kristallanordnung zu suchen, die sich beim Erstarren in den einzelnen Elementen bildete. Die Werte der Thermokraft sind in Taf. V, Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen und miteinander durch einen kontinuierlichen Kurvenzug verbunden. Die Kurve fällt zunächst bis zu 95 Proz. Tellur steil ab, zeigt von 95 bis zu 75 Proz. einen weniger steilen Verlauf, biegt dann allmählich um und erreicht bei 61,4 Proz. mit 80 Mikrovolt einen Höchstwert. Von hier zeigt die Kurve mit steigendem Antimon-

Tabelle 3.

Tellur-Antimon.

Nr.	Zusammen- setzung		für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitver- mögen $K \times 10^7$	Nr.	Zusammen- setzung		für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitver- mögen $K \times 10^7$
	Te	Sb				Te	Sb		
79 a	98%	2%	$E=140$	1,5	289 a	63%	37%	$K=66$	41
79 b	"	"	138	1,55	*266 a	62%	38%	73	41
80 a	95%	5%	104	4,6	*266 b	"	"	70	—
80 b	"	"	108	5,1	281	"	"	69	41
146	"	"	102	4,8	281 a	"	"	72	41
354	"	"	106	—	159 b	61,37	38,63	81	49
354 a	"	"	105	—		%	%		
81 a	90%	10%	95	5,4	159 c	"	"	83	47
81 b	"	"	93	5,3	336	"	"	80	—
147 a	"	"	93	5,7	350 a	"	"	81	48
147 b	"	"	91	5,5	350 b	"	"	84	—
82 a	87%	13%	88	5,8	*189 a	61%	39%	51	40
82 b	"	"	85	—	*189 b	"	"	63	42
83	85%	15%	81	6,5	*189 c	"	"	40	—
149 a	"	"	84	7,5	278	"	"	56	39
149 b	"	"	80	—	290	"	"	58	40
150 a	80%	20%	72	8,4	290 a	"	"	42	38
150 b	"	"	76	—	87	60%	40%	36	37
262 a	"	"	74	9,2	160 a	"	"	34	38
262 b	"	"	71	8,7	160 b	"	"	32	37
84 a	75%	25%	64	14	*190 a	"	"	35	—
*263	"	"	61	17	*190 b	"	"	33	38
*263 a	"	"	62	15	*267	"	"	34	38
*263 b	"	"	63	—	88	55%	45%	13	35
151	"	"	65	16	156	"	"	14	36
193 a	"	"	63	—	89	50%	50%	10	34
194 a	70%	30%	61	18	180	"	"	9	35
194 b	"	"	60	20	180 a	"	"	9	—
*264	"	"	62	21	90	45%	55%	8	33
348 a	"	"	62	—	91	40%	60%	5	30
348 b	"	"	61	19	91 a	"	"	4	28
153	65%	35%	61	28	92 a	35%	65%	3	25
*188	"	"	63	28	93	30%	70%	2,3	—
*188 a	"	"	62	30	94	25%	75%	1,6	21
195	"	"	61	—	95 a	20%	80%	1	19
195 b	"	"	64	29	96	15%	85%	3,5	18
275 a	"	"	64	31	97	10%	90%	6,5	23
349	"	"	61	—	98	5%	95%	10	39
289	63%	37%	65	40					

gehalt einen sehr steilen Abfall, verläuft von 50 Proz. Tellur an weniger gekrümmt und steigt dann wieder allmählich zu dem reinen Antimon entsprechenden Wert der Thermokraft an. Es ist bemerkenswert, mit welcher Deutlichkeit die Existenz der Verbindung zum Ausdruck kommt; schon eine geringe Änderung der Konzentration bedingt eine starke Erniedrigung der Thermokraft.

Die für die elektrische Leitfähigkeit erhaltenen Werte sind in absolutem elektromagnetischem Maß in der letzten Spalte der Tab. 3 zusammengestellt und in Taf. V, Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Für Tellur wurde der der α -Modifikation entsprechende Wert von $1,7 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten benutzt, da die Tellur-Antimonstäbchen unter denselben Abkühlungsbedingungen hergestellt wurden, unter denen sich diese bei Zimmertemperatur stabile Kristallart bildet. Wie die Leitfähigkeitskurve zeigt, steigt das Leitvermögen dieser Legierungsreihe mit wachsendem Antimongehalt zuerst allmählich, dann schneller bis zu der der Verbindung Sb_2Te_3 entsprechenden Konzentration, sinkt dann wieder bis zu ihrem niedrigsten Wert bei 15 Proz. Tellur und erreicht schließlich mit steilem Anstieg den Wert der Leitfähigkeit des reinen Antimons, der zu $230 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten ermittelt wurde. Es kommt also auch hier entsprechend der Guertlerschen Theorie die Verbindung recht deutlich zum Ausdruck.

Ein Teil der Legierungen wurde dann während 3 Stunden auf 420° im Thermostaten erwärmt, während weiterer 3 Stunden auf Zimmertemperatur allmählich abgekühlt und die Thermokraft wieder gemessen. Es zeigte sich dabei keine Änderung, die außerhalb der Versuchsfehlergrenzen lag, so daß man hieraus schließen darf, daß sich in den einzelnen Legierungen der bei Zimmertemperatur stabile Zustand wirklich eingestellt hatte.

Mehrere Legierungen mit geringem Antimongehalt bis zu 10 Proz. wurden bis in die Nähe des Schmelzpunktes erwärmt und in Wasser abgeschreckt. Da sich hierbei keine Erhöhung der Thermokraft ergab, scheint keine dem reinen Tellur entsprechende Umwandlung in dem System Tellur-Antimon aufzutreten.

Es zeigt sich also, daß zwischen Thermokraft und Konstitution des Systems Tellur-Antimon ein unverkennbarer innerer Zusammenhang besteht, und zwar möchte ich diese Beziehung nicht nur in dem scharfen Hervortreten der Verbindung auf der Thermokraftkurve erblicken, sondern die Analogie auch noch auf das Auftreten der Mischkristalle zwischen der Verbindung und reinem Antimon ausdehnen; denn durch die thermische und mikroskopische Untersuchung, sowie durch den Verlauf der Leitfähigkeitskurve in diesem Teil ist die Mischkristallbildung sichergestellt, und es dürfte somit wohl der Schluß berechtigt erscheinen, daß die starke Erniedrigung der Thermokraft durch einen geringen Mehrgehalt an Antimon, als der Konzentration der Verbindung entspricht, ebenfalls durch die Isomorphie beider Komponenten bedingt wird. Daß sich Mischkristallbildung in thermoelektrischer Hinsicht durch eine Kurve charakterisiert, wie sie hier zwischen Antimon und der Verbindung Sh_2Te_3 verläuft, wird jedenfalls sehr wahrscheinlich durch einen Vergleich der Thermokräfte, die die Herren Feussner und Lindeck für Kupfer-Nickel, Hr. Reichardt für Kupfer-Kobalt erhalten haben, mit den Ergebnissen der thermischen und mikroskopischen Untersuchung, worüber noch später berichtet wird.

Tellur-Zinnlegierungen.

Über das System Tellur-Zinn liegt ein von Hrn. Fay¹⁾ ausgearbeitetes Schmelzdiagramm vor, das in Taf. VI, Fig. 1 wiedergegeben ist. Mit zunehmendem Zinngehalt sinkt der Schmelzpunkt der Tellur-Zinnlegierungen zunächst bis zur eutektischen Kristallisation, die bei 85 Proz. Tellur bei 399° erfolgt und steigt dann bis zu 769° an. Von hier verläuft die Schmelzkurve zunächst in einem Intervall von 10 Proz. parallel zur Abszissenachse, um dann verhältnismäßig steil bis zum Schmelzpunkt des reinen Zinn abzufallen. Hr. Fay beobachtete sowohl im ersten Teile wie im letzten das Auftreten eutektischer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der einzelnen Legierungen, und zwar bei 399° bzw. 232° . Er konnte jedoch das Auftreten des eutektischen Punktes auf der zinn-

1) Fay, Journ. Am. Chem. Soc. 29. 1906.

reichen Seite nicht nachweisen, dieser scheint hier mit dem Schmelzpunkt des reinen Zinns praktisch zusammenzufallen. Das Auftreten dieser beiden eutektischen Horizontalen, sowie das Maximum der Schmelzkurve bei 779° läßt auf die Existenz einer Verbindung schließen, und in der Tat beobachtete Hr. Fay, daß eine Legierung, deren Zusammensetzung der Formel Te-Sn entsprach, wie ein reiner Körper bei 779° erstarrte und bei der mikroskopischen Untersuchung völlig homogen erschien, während alle anderen Reguli deutlich zwei Bestandteile erkennen ließen. Es geht somit aus der thermischen Analyse hervor, daß im System Tellur-Zinn die Verbindung Te-Sn auftritt, die mit Zinn und Tellur im festen Zustande keine nachweisbare Mischbarkeit besitzt.

Die zur Untersuchung der Thermokräfte und der elektrischen Leitfähigkeit dienenden Stäbchen dieses Systems wurden in derselben Weise wie die Tellur-Antimonlegierungen hergestellt. Die Resultate sind in Tab. 4 angegeben und in Taf. VI, Fig. 2 und 3 in Abhängigkeit von der Konzentration zu entsprechenden Kurven aufgetragen.

Die Kurve der Thermokräfte dieses Systems zeigt bis zu 55 Proz. Tellur einen stetigen, annähernd linearen Verlauf, steigt dann bis zu 51,72 Proz. etwas an, fällt dann verhältnismäßig rasch bis zu 50 Proz. und verläuft dann wieder bis zu dem reinem Zinn entsprechenden Werte in fast gerader Linie. Die Verbindung kommt also auch hier wieder deutlich zum Ausdruck.

Die Leitfähigkeit der Tellur-Zinnlegierungen nimmt mit wachsendem Zinngehalt zuerst langsamer, dann schneller in ziemlich gleichmäßiger Weise zu. Die Verbindung Te-Sn , der $98 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten entsprechen, prägt sich auf der Kurve sehr wenig aus, der Verlauf der Kurve ist bis zu dem reinem Zinn entsprechenden Wert von 830 Einheiten annähernd linear.

Wie im System Tellur-Antimon, so zerfällt auch hier durch das Auftreten der Verbindung die Kurve der Thermokräfte in zwei Teile, TeSn-Tellur einerseits, TeSn-Zinn andererseits. Da beide Zweige zum größten Teil angenähert geradlinig verlaufen, sich aus dem Schmelzdiagramm ergibt, daß keine merkliche Mischbarkeit in festem Zustande besteht und

Tabelle 4.

Tellur-Zinn.

Nr.	Zusammensetzung		für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitver- mögen $K \times 10^7$	Nr.	Zusammensetzung		für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitver- mögen $K \times 10^7$
	Te	Sn				Te	Sn		
164	90%	10%	$E = 110$	3,6	* 196	51%	49%	—	15
165	85%	15%	84	4,1	* 196 a	"	"	$E = 99$	16
166	80%	20%	71	6,7	171	50%	50%	104	5,8
167	70%	30%	43	31	171 a	"	"	102	6,2
167 a	"	"	41	32,5	* 192	"	"	—	6
268	"	"	43	—	* 192 a	"	"	103	6,4
268 a	"	"	42	30	273	"	"	102	6,5
269	65%	35%	35	42	273 a	50%	50%	6,3	104
269 a	"	"	33	41	172	45%	55%	1,7	126
168	60%	40%	29	50	172 a	"	"	1,5	124
168 a	"	"	27	49	173	40%	60%	0,8	146
270	"	"	28	48	173 a	"	"	0,6	147
169	55%	45%	23	71	174	30%	70%	-0,2	206
169 a	55%	45%	21	68	175	20%	80%	-0,8	308
271	"	"	23	69	176	15%	85%	-1,2	518
* 191	52%	48%	23	—	176 a	"	"	-1,5	520
* 191 a	"	"	24	92	177	10%	90%	-1,6	654
238	"	"	23	93	177 a	"	"	-1,4	657
184	51,72 %	48,28 %	27	97	178	5%	95%	-1,3	760
184 a	"	"	26	98	178 a	"	"	-1,5	764
282 a	"	"	26	97	179	"	Sn	-2,2	832
					179 a	"	Sn	-2,3	835

der Verlauf der Leitfähigkeitskurve dies ebenfalls schließen läßt, so wird man den Grund für diesen ungefähr linearen Verlauf beider Zweige der Thermokraftkurven wohl ebenfalls in dem Fehlen von Mischkristallen erblicken können.

Zur Kontrolle wurden mehrere Elemente im Thermostaten auf 420° während 4 Stunden erwärmt, allmählich auf Zimmertemperatur abgekühlt und ihre Thermokraft wieder bestimmt; es zeigte sich hierbei keine wesentliche Änderung gegen die zuerst erhaltenen Werte, so daß sich bei der Herstellung der Stäbchen der stabile Zustand wirklich eingestellt hatte.

Hrn.
unter
gegel
tellur
nächs
bilde
einen
Wism
das
kurve
Tellur
nicht
Schm
Horiz
hin,
Weise
Tellur
I
würdi
Konze
Tab. 5
tinuier
wurde
im Di
striche
kraft
in erh
reicht
ab bis
Die T
fast d
um, n
bei ca
stieg l

Tellur-Wismutlegierungen.

Die Konstitution des Systems Tellur-Wismut wurde von Hrn. Mönkemeyer¹⁾ nach der Tammannschen Methode untersucht. Die Schmelzkurve ist in Taf. VII, Fig. 1 wiedergegeben; aus ihr geht hervor, daß der Schmelzpunkt der tellurreichen Legierungen mit steigendem Wismutgehalt zunächst ständig sinkt, sich bei 86,1 Proz. Tellur ein Eutektikum bildet; dann steigt die Kurve allmählich an, erreicht mit 573° einen Höchstwert und fällt dann allmählich gegen reines Wismut hin ab. Auch auf der wismutreichen Seite zeigte sich das Auftreten eutektischer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, nur bei den Konzentrationen 53,2 Proz. und 42,79 Proz. Tellur konnte Hr. Mönkemeyer die Bildung des Eutektikums nicht mehr nachweisen. Das Auftreten des Maximums auf der Schmelzkurve, sowie die Existenz der beiden eutektischen Horizontalen wies auf das Vorhandensein einer Verbindung hin, und zwar ermittelte Hr. Mönkemeyer in der üblichen Weise die Bildung der Verbindung Bi_2Te_3 bei 47,86 Proz. Tellur.

In thermoelektrischer Hinsicht ist Tellur-Wismut das merkwürdigste bisher bekannte System. Die für die verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte der Thermokraft sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Taf. VII, Fig. 3 zu einem kontinuierlichen Kurvenzug vereinigt worden. Die Thermokräfte wurden wie stets gegen elektrolytisch reines Kupfer bestimmt, im Diagramm ist diese Bezugnahme durch die horizontale gestrichelte Linie angedeutet. Es zeigt sich, daß die Thermokraft des Tellurs durch Zusatz von Wismut zunächst ständig in erheblichem Maße erniedrigt wird. Bei 82 Proz. Tellur erreicht die Kurve die „neutrale“ Kupferlinie und zeigt von hier ab bis zu 58 Proz. Tellur immer stärker negativ werdende Werte. Die Thermokraft bei 58 Proz. Tellur erreicht -100 Mikrovolt, fast das Doppelte von reinem Wismut, dann biegt die Kurve um, nähert sich wieder der Kupferlinie, durchschneidet diese bei ca. 50 Proz. und erreicht in außerordentlich steilem Anstieg bei der Konzentration der Verbindung Bi_2Te_3 den Wert

1) Mönkemeyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46. 1905.

von + 140 Mikrovolt. Schon beim Übergang zu 47 Proz. Tellur ist die Thermokraft auf + 62 Mikrovolt gesunken, 40 Proz. entsprechen wieder negative Werte. Von hier ab steigt die Kurve wieder allmählich bis zu 5 Proz. Tellur an und endigt dann bei dem reinem Wismut entsprechenden Wert.

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit dieses Systems sind in der letzten Spalte der Tab. 5 zusammengestellt und in Taf. VII, Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt zunächst bis zu 60 Proz. Tellur, nimmt dann jedoch wieder ab, erreicht bei der Verbindung Bi_2Te_3 entsprechenden Konzentration einen minimalen Wert und wächst dann wieder mit zunehmendem Wismutgehalt, um mit einer schwachen Biegung bei 5 Proz. das Leitvermögen des reinen Wismuts zu erreichen, das sich zu $81 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten ergab.

Auf der Kurve der Thermokräfte prägt sich auch hier die Verbindung Bi_2Te_3 sehr deutlich aus, doch zeigen die Thermokräfte der verschiedentlich hergestellten Stäbchen dieser Konzentration untereinander verhältnismäßig starke Abweichungen. Dies kann seinen Grund in unvermeidlichen geringen Konzentrationsschwankungen der einzelnen Legierungen haben, dann aber andererseits auch in der Konstitution der Verbindung selbst begründet sein. Denn, da Hr. Mönkemeyer bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagramms in der Nähe der Konzentration der Verbindung keine eutektischen Haltepunkte mehr nachweisen konnte, wird man hieraus schließen dürfen, daß in diesem System die Verbindung Bi_2Te_3 eine gewisse Löslichkeit für ihre Komponenten auch im festen Zustande besitzt. Nun hat Hr. Ruer¹⁾ nachgewiesen, daß eine Verbindung AB , die ihre Bestandteile A und B zu lösen vermag, im Gleichgewichtszustande dissoziiert sein muß. Man wird demnach erwarten müssen, daß eine der Konzentration der Verbindung entsprechende Legierung neben AB auch die Komponenten A und B enthält, wenn sie sich im stabilen Zustande befinden; die Stärke der eingetretenen Dissoziation müßte sich eventuell auch durch die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Legierungen verraten. Da nun im vorliegenden Falle schon

1) R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chem. 59. 1907.

Nr.	Zusatz
	set
	Te
351	98°
351 a	"
4 a	95°
4 b	"
105 a	"
105 b	"
141	"
352	"
352 a	"
5	90°
142	"
151	"
338	"
338 a	"
6 a	86.1
6	85°
106	"
106 a	"
143	"
7	80°
144	"
339	"
101	75°
107	"
145	"
8	70°
146	"
340	"
340 a	"
340 b	"
147	65°
182	"
182 a	"
9	60°
148 a	"
148 b	"
341	"
341 a	"
341 b	"
336	58°
336 a	"

Tabelle 5.
Tellur-Wismut.

Nr.	Zusammensetzung		für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^3$	Nr.	Zusammensetzung		für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^3$	
	Te	Bi				Te	Bi			
351	98%	2%	$E = 129$	3	118	55%	45%	$E = -89$	—	
351 a	"	"	125	3,3	342	51%	49%	-36	9	
4 a	95%	5%	70	3,5	10	50%	50%	+54	9,2	
4 b	"	"	72	3,6	161	"	"	50	8,5	
105 a	"	"	68	—	108	48%	52%	96	7,2	
105 b	"	"	69	3,5	327	"	"	90	8,3	
141	"	"	71	3,4	327 a	"	"	94	7,5	
352	"	"	73	3,6	11	47,86	52,14	142	4,5	$E' = 115$
352 a	"	"	75	3,7		0%	0%			
5	90%	10%	59	4,2	11 a	"	"	134	5	$E' = 108$
142	"	"	56	3,8	162 a	"	"	128	4,8	$E' = 105$
181	"	"	58	4	162 b	"	"	115	5,3	$E' = 103$
338	"	"	58	3,9	162 c	"	"	108	6,2	$E' = 98$
338 a	"	"	61	4,1	* 185	"	"	120	6	$E' = 105$
6 a	86,1	13,9	33	—	* 185 a	"	"	131	5,2	$E' = 112$
6	85%	15%	22	5	343	"	"	120	5,5	$E' = 102$
106	"	"	20	5,2	343 a	"	"	138	4,6	$E' = 120$
106 a	"	"	18	4,9	102	47%	53%	62	—	
143	"	"	20	4,8	12	45%	55%	29	6,8	
7	80%	20%	- 11	5,8	344	"	"	26	7,4	
144	"	"	- 9	6,1	344 a	"	"	28	7,5	
339	"	"	- 9,5	6	13	40%	60%	-18	20	
101	75%	25%	- 36	6,5	13 a	"	"	-19	22	
145	"	"	- 58	—	109	"	"	-17	23	
8	70%	30%	- 37	7	345	40%	60%	-18,5	20	
146	"	"	- 56	7,5	345 a	"	"	-19	21	
146	"	"	- 53	8	14	30%	70%	-22	29	
140	"	"	- 52	7,8	103	"	"	-21	30	
140 a	"	"	- 55	8	110	"	"	-21	28	
140 b	"	"	- 54	—	* 187 a	"	"	-23	29	
147	65%	35%	- 78	9	* 187 b	"	"	-22	—	
182	"	"	- 79	10	15	20%	80%	-17	37	
182 a	"	"	- 75	9,5	111	"	"	-15,5	39	
9	60%	40%	- 90	14	113	15%	85%	-11	42	
148 a	"	"	- 89	13	114	5%	95%	- 3,5	51	
148 b	"	"	- 92	13,5	129	Bi		-54	80	
141	"	"	- 88	13	129 a	"		-58	82	
141 a	"	"	- 89	13,5	306	"		-55	83	
141 b	"	"	- 93	—	306 a	"		-62	81	
106	58%	42%	- 98	12	306 b	"		-58	80	
106 a	"	"	-100	11,5						

geringe Zusätze zu der der Verbindung Bi_2Te_3 entsprechenden Konzentration eine erhebliche Verminderung der Thermokraft herbeiführen, so war zu erwarten, daß alle Einflüsse, die die Dissoziation begünstigen, auch die Thermokraft dieser Verbindung erniedrigen würden, und als solche Ursache mußte vor allem längere Erwärmung auf hohe Temperatur und allmähliche Abkühlung in Betracht kommen. Ich erwärmte daher die Legierungen bis 47,86 Proz. Tellur während 3 Stunden auf 370° und ließ sie langsam abkühlen. In der Tat ergab sich jetzt eine wesentlich geringere Thermokraft als wie die betreffenden Elemente sie zuerst aufwiesen, so daß man in dieser Änderung den Einfluß der Dissoziation deutlich erkennt. Somit kann die Bestimmung der Thermokräfte auch als Kriterium für eintretende Dissoziation unter Umständen von Bedeutung sein. Die nach der Erwärmung erhaltenen Werte sind neben den Leitfähigkeitswerten bei den entsprechenden Legierungen als *E'* aufgeführt. Im allgemeinen zeigen Elemente mit ursprünglich höherer Thermokraft auch eine stärkere Änderung, doch lassen sich quantitative Schlüsse hieraus nicht ziehen.

Die in dieser Legierungsreihe hergestellten Nr. 338—352 waren unmittelbar nach der Herstellung in Wasser abgeschreckt, doch zeigten sie keine von den Thermokräften der langsam gekühlten Stäbchen wesentlich abweichenden Werte.

Sehr merkwürdig ist der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zwischen Tellur und der Verbindung Bi_2Te_3 . Nach Matthiessen kann die elektrische Leitfähigkeit in einem System niemals höher sein als die gerade Verbindungslinie der Komponenten angibt, außer wenn sich in dem System eine Verbindung bildet, und diese Regel ist in sämtlichen Fällen ausnahmslos bestätigt worden. Da nun hier eine Erhöhung des Leitvermögens auftritt, das Schmelzdiagramm aber nicht auf die Existenz einer weiteren Verbindung schließen läßt, so erscheint dieses Verhalten nur durch die Annahme erklärlich, daß unterhalb der eutektischen Temperatur unvollständige Bildung einer zweiten Verbindung, etwa BiTe_2 , erfolgt. Dadurch würde dann auch der sehr stark negative Wert der Thermokraft bei 58 Proz. Tellur eine durch die Konstitution bedingte Erklärung finden, doch war es durch das Abschrecken der Legierungen nicht möglich, eine Änderung der Thermokraft des Leitvermögens

herbei-
dient

I
von m
zu wi
misch
suchu
geben
von d
haben
„Maxi
entspr
Schme
AB b
zerset
Krista

spalter
halb c
oberha
ergebe
der V
Kriter

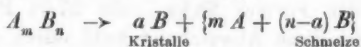
1
wo sic
Horizo
2
ihren
3
bei 48
4
einer
ergibt
D

1

herbeizuführen, die eventuell zur Stütze dieser Annahme geeignet hätte.

Silber-Antimonlegierungen.

Die Konstitution der Silber-Antimonlegierungen wurde von mehreren Forschern untersucht, doch kamen sie teilweise zu widersprechenden Resultaten. Die letzte nach der thermischen und mikroskopischen Methode vorgenommene Untersuchung liegt von Hrn. Petrenko¹⁾ vor, das von ihm gegebene Schmelzdiagramm ist in Taf. VIII, Fig. 1 in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Nach Hrn. Petrenko haben wir es in diesem System mit dem Fall eines verdeckten „Maximums“ bei 27,07 Proz. Antimon, dem die Formel SbAg_3 entspricht, zu tun. Ein verdecktes Maximum tritt in einer Schmelzkurve dann auf, wenn die zwischen den Komponenten A B bestehende Verbindung $A_m B_n$ bei Wärmezufuhr nicht unzersetzt schmilzt, sondern sich in eine Schmelze und eine Kristallart, etwa nach der Gleichung



spaltet, und zwar bei einer bestimmten Temperatur. Unterhalb dieser Temperatur ist nur die erstarrte Legierung $A_m B_n$, oberhalb nur die Kristallart B und die Schmelze stabil. Es ergeben sich, speziell im vorliegenden Fall, für das Auftreten der Verbindung SbAg_3 aus dem Schmelzdiagramm folgende Kriterien:

1. es endigt im Schmelzdiagramm bei 27,07 Proz. Antimon, wo sich hier auch zwei Äste der Schmelzkurve schneiden, die Horizontale des Nonvariantengleichgewichts bei 560°;
2. die Zeitdauer der Kristallisation hat in diesem Punkte ihren größten Wert;
3. es endigt in diesem Punkt die eutektische Horizontale bei 485° und
4. die Legierung mit 27,07 Proz. Antimon besteht aus nur einer Kristallart, wie sich bei mikroskopischer Untersuchung ergibt.

Das Schmelzdiagramm ergibt ferner, daß Antimon den

1) Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 50. 1906.

Schmelzpunkt des Silbers stark erniedrigt, sich aber aus den silberreichen Schmelzen nicht reines Silber ausscheidet, sondern sich antimonhaltige Mischkristalle absetzen, deren Sättigungskonzentration bei 15 Proz. Antimon liegen; bei 27,07 Proz. Antimon erstarrt die Schmelze bei 560° einheitlich zu der Verbindung SbAg_3 . Bei den Legierungen bis zu 45 Proz. scheidet sich diese Verbindung primär aus, das Eutektikum mit 45 Proz. Antimon erstarrt bei 485° . Bei Schmelzen zwischen 45 Proz. und 100 Proz. Antimon scheidet sich reines Antimon zuerst ab.

Die von mir bestimmten Thermokräfte sind in Tab. 6 zusammengestellt und in Taf. VIII, Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Thermokraft des Silbers, die von der des Kupfers sehr wenig verschieden ist, durch Zusatz von Antimon erniedrigt wird, zwischen 10 Proz. und 20 Proz. etwas ansteigt und dann weiter sinkt, um mit $-7,8$ Mikrovolt bei 28 Proz. ihren tiefsten Wert zu erreichen. Diese Konzentration entspricht nicht genau der Formel SbAg_3 , die 27,07 Proz. erfordern würde, doch ist diese Abweichung wohl durch die Umstände, unter denen sich die Verbindung in diesem Falle bildet, vielleicht auch durch unvollständigen Reaktionsverlauf verursacht. Von hier aus nähert sich die Kurve der Thermokräfte der neutralen Kupferlinie, durchschneidet diese bei 24 Proz., zeigt von hier bis zu 95 Proz. einen annähernd linearen Verlauf und endet dann bei dem für reines Antimon charakteristischen Wert der Thermokraft.

Die für die Leitfähigkeit dieser Legierungsreihe erhaltenen Werte sind in der letzten Spalte von Tab. 6 eingetragen und in Taf. VIII, Fig. 2 zu einer Kurve vereinigt. Es zeigt sich, daß Zusatz von Antimon die Leitfähigkeit des Silbers sehr stark erniedrigt; der Leitfähigkeitswert des reines Silbers, der sich zu $6100 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten ergab, ist durch Zusatz von 10 Proz. Antimon bereits auf $150 \cdot 10^{-7}$ Einheiten erniedrigt worden. Bei 25 Proz. erreicht die Leitfähigkeit mit $48 \cdot 10^{-7}$ Einheiten ihren tiefsten Wert und steigt dann ziemlich steil bis zu 28 Proz. Antimon an. Von hier ab fällt die Kurve wieder, zeigt einen allmählichen Anstieg bis zu 40 Proz. und verläuft von hier bis zu 95 Proz. ungefähr linear.

Nr.

261

230

233

233 a

231

234

232

232 a

235

233 a

233 b

236

236 a

277

237

237 a

234 a

231 b

293

293 a

294

313

313 a

295

296

314

zwi

Au

dur

dia

die

zwi

Tabelle 6.
Silber-Antimon.

Nr.	Zusammen- setzung	für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitver- mögen $K \times 10^7$	Nr.	Zusammen- setzung	für 1° Temp.- Diff.	Elektr. Leitver- mögen $K \times 10^7$
261	Ag	$E = +0,11$	6100		Sb Ag		
	Sb Ag			314 a	35% 65%	$E = 1,2$	71
230	10% 90%	-1,8	143	241 a	40% 60%	2,9	106
288	" "	-1,6	140	241 b	" "	2,8	104
283 a	" "	-1,7	136	297 a	" "	3,2	108
231	15% 85%	-1,2	105	297 b	" "	3	108
284	" "	-1,2	100	242 a	50% 50%	8	120
232	20% 80%	-0,87	78	242 b	" "	8,3	124
232 a	" "	-0,97	73	243 a	60% 40%	11,5	140
285	" "	-0,88	75	243 b	" "	12	140
233 a	25% 75%	-2,3	50	318	" "	13	138
233 b	" "	-2,3	52	318 a	" "	12	135
286	" "	-2,5	48	245	70% 30%	14	160
286 a	" "	-2,2	47	315	" "	15	157
277	27% 73%	-2,8	—	315 a	" "	14	162
287	" "	-3	52	246	80% 20%	17	170
287 a	" "	-2,9	54	246 a	" "	18	175
234 a	27,07 72,93 % %	-1,7	83	319	" "	18	173
234 b	27,07 72,93 % %	-4,9	79	319 a	" "	17,5	—
293	28% 72%	-7,5	90	320	90% 10%	20	182
293 a	" "	-7,8	95	320 a	" "	21	180
294	29% 71%	-6,8	—	330	95% 5%	23	190
313	30% 70%	-5,7	76	330 a	" "	22	188
313 a	" "	-5,4	74	99	Sb	31	234
295	31% 69%	-4	—	99 a	"	31	226
296	35% 65%	+1,4	—	221	"	33	225
314	" "	1,35	68	221 a	"	30	234
				221 b	"	32	232

Auch in diesem System tritt ein gewisser Parallelismus zwischen Thermokraft, Leitfähigkeit und Konstitution zutage. Auf der Kurve der Thermokräfte prägt sich die Verbindung durch den niedrigsten Wert aus, während ihr im Leitfähigkeitsdiagramm ein relatives Maximum entspricht. In dem gegen die Abszissenachse konvexen Verlauf der Thermokraftkurve zwischen reinem Silber und 98 Proz. Antimon wird man den

Einfluß der Mischkristallbildung erkennen können, der sich auf der Leitfähigkeitskurve durch den steilen Abfall in diesem Gebiet kundtut. Der weniger stark gekrümmte Verlauf, den die Kurve der Thermokräfte in ihrem größten Teile zwischen 35 und 100 Proz. Antimon zeigt, dürfte durch das Fehlen von Mischkristallen in diesem Gebiet bedingt sein; dasselbe gilt für die Leitfähigkeitskurve von 40—100 Proz. Antimon.

Wismut-Antimonlegierungen.

Die letzte Untersuchung des Systems Wismut-Antimon liegt von den Herren Hüttner und Tammann¹⁾ vor; die Schmelzkurve ist in Taf. XI, Fig. 1 wiedergegeben. Mit zunehmendem Wismutgehalt wird der Schmelzpunkt dieser Legierungen bis zu reinem Wismut hin ständig erniedrigt, ein eutektischer Punkt findet sich auf der Schmelzkurve nicht. Der Verlauf der Kurve macht es wahrscheinlich, daß Antimon und Wismut eine Reihe von Mischkristallen miteinander bilden, es ließ sich jedoch nicht entscheiden, ob in allen Verhältnissen Mischkristallbildung stattfindet oder eine begrenzte Löslichkeit vorliegt.

Die für diese Legierungsreihe von mir erhaltenen Werte der Thermokraft sind in Tab. 7 wiedergegeben und in Taf. XI, Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Thermokraft des Wismuts wird anfänglich durch Zusatz von Antimon erniedrigt bis zu einem Niedrigstwert bei 10 Proz. mit -78 Mikrovolt, dem Becquerelschen Wismut. Dann nähert sich die Kurve der Thermokräfte allmählich der neutralen Kupferlinie, durchschneidet sie bei 62 Proz. Antimon und verläuft dann in gerader Linie bis zu dem reinen Antimon entsprechenden Wert.

Das elektrische Leitvermögen dieser Legierungen ist in der letzten Spalte der Tab. 7 eingetragen und in Fig. 2, Taf. XI zu einem kontinuierlichen Kurvenzug vereinigt. Hier findet ebenfalls durch Antimonzusatz bis zu 10 Proz. eine Erniedrigung der Leitfähigkeit statt in analoger Weise wie für die Thermokraft. Dann nimmt die Leitfähigkeit wieder zu und nähert sich, allmählich ansteigend, dem Leitfähigkeitswert des reinen Antimons.

1) Hüttner u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44. 1905.

Nr.

316
116a
214a
214b
301
215a
215b
317
317a
216a
216b
321
217
217a
322
218
312
219

satz
bis
Ther
Wei
mon
läßt
reich

Legi
such
Verf

Tabelle i.

Wismut-Antimon.

Nr.	Zusammensetzung		für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$	Nr.	Zusammensetzung		für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Bi	Sb				Bi	Sb		
316	98%	2%	$E = -73$	63	222	50%	50%	$E = -11$	80
116a	"	"	-70	62	223	45%	55%	-3,7	86
214a	95%	5%	-73	58	223a	"	"	-4	84
214b	"	"	-76	56	223b	"	"	-3,7	—
301	"	"	-75	—	224	40%	60%	-1,8	93
215a	90%	10%	-78	54	224a	"	"	-2,1	96
215b	"	"	-76	52	225	30%	70%	+7,4	104
317	"	"	-79	53	225a	"	"	7,7	102
317a	"	"	-78	52	226	20%	80%	15	138
216a	85%	15%	-64	64	226a	"	"	16	136
216b	"	"	-63	66	227	15%	85%	17	150
321	"	"	-64	64	227a	"	"	19	149
217	80%	20%	-52	67	227b	"	"	18	150
217a	"	"	-53	70	228a	10%	90%	23	169
322	"	"	-55	—	228b	"	"	24	171
218	70%	30%	-41	73	229	5%	95%	27	186
312	"	"	-43	71	229a	"	"	26	183
219	60%	40%	-19	75	229b	"	"	27	185

Aus der Leitfähigkeitserniedrigung des Wismuts durch Zusatz von reinem Antimon wird man auf Mischkristallbildung bis zu etwa 10 Proz. schließen müssen; auf der Kurve der Thermokräfte prägt sich dieses Verhalten in ganz ähnlicher Weise aus. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve auf der antimonreichen Seite deutet ebenfalls auf Mischkristallbildung hin, läßt jedoch keinen sicheren Schluß über die Grenze ihres Bereichs zu.

Kupfer-Phosphorlegierungen.

Hr. Professor Heyn hatte die Liebenswürdigkeit, mir die Legierungen, die ihm und Hrn. Professor Bauer zur Untersuchung des Systems Kupfer-Phosphor¹⁾ gedient hatten, zur Verfügung zu stellen; ich möchte nicht verfehlen, Hrn. Professor

1) Mitteil. aus d. Kgl. Math.-Prüf.-Amt Gr.-Lichterfelde. 1906.

Heyn hierfür auch bei dieser Gelegenheit aufs herzlichste zu danken. Sowohl das Schmelzdiagramm, die Messungen der Dichten, sowie die elektrischen Spannungsunterschiede hatten das Auftreten der Verbindung Cu_3P bei 14,1 Proz. Phosphor ergeben. Das Schmelzdiagramm ist in Taf. X, Fig. 1 wiedergegeben. Kupfer vermag bis zu etwa 0,2 Proz. Phosphor im festen Zustand gelöst zu halten, von hier ab bis zur Konzentration der Verbindung herrscht Nichtmischbarkeit im festen Zustande beider Komponenten; das Eutektikum liegt bei 8,27 Proz. Ferner ergab sich, daß durch Zusammenschmelzen Legierungen mit mehr als 15 Proz. Phosphor nicht herzustellen sind, da dann bei Zimmertemperatur Phosphorabspaltung stattfindet; phosphorreichere Produkte sind bei $300-400^\circ$ existenzfähig. Die Legierungen mit mehr als 14,1 Proz. Phosphor bilden Mischkristalle der Verbindung Cu_3P und einer zweiten Verbindung, wahrscheinlich Cu_5P_2 , doch läßt sich die Schmelzkurve mit Sicherheit nicht weiter als bis zu 15 Proz. Phosphor verfolgen.

Zur Bestimmung der Thermokraft benutzte ich Stäbe bis zu 14,56 Proz. Phosphorgehalt, bei den phosphorreicheren hatten sich grüne Auswitterungen gebildet. Die hierbei gegen reines Kupfer gemessenen Werte sind in Tab. 8 unter I–XII zusammengestellt und in Taf. X, Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Auch hier prägt sich die Verbindung Cu_3P mit etwa 7 Mikrovolt gegen Kupfer deutlich aus, schon ein geringer Mehrgehalt an Phosphor, als der Verbindung entspricht, bedingt eine verhältnismäßig starke Abnahme der Thermokräfte.

In Tab. 8 sind noch die Werte der Thermokraft für 3 Gold–Antimonlegierungen angegeben. Nach Hrn. Vogel¹⁾ bildet sich zwischen Gold und Antimon die Verbindung AuSb_2 , welche bei 460° unter Zersetzung schmilzt; die Schmelzkurve hat bei der der Verbindung entsprechenden Konzentration von 55 Proz. Antimon ein verdecktes Maximum. Da die Thermokraft der Legierung dieser Zusammensetzung wesentlich stärker negativ gegen Kupfer ist als die der 50 und 60 Proz. enthaltenden Legierungen, so wird analog dem System Antimon–

1) Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chemie 50. 1906.

Silber auch hier die Verbindung durch den tiefsten Punkt auf der Kurve der Thermokräfte gekennzeichnet sein, da die Thermokraft des Antimons + 32 Mikrovolt gegen Kupfer beträgt, die des Goldes von der des Kupfers sehr wenig verschieden ist.

Tabelle 8.

Kupfer-Phosphor.

Nr.	Zusammen- setzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für 1° Temp.-Diff.	Nr.	Zusammen- setzung	Thermokräfte in 10^6 Volt für 1° Temp.-Diff.
I	1,83% P	$E=0,06$	X a	14,16% P	$E=6,8$
II a	4,03% P	0,42	X b	14,16% P	6,9
II b	4,03% P	0,45	XI a	14,29% P	4,3
III	4,08% P	0,48	XI b	14,29% P	4,3
IV	5,75% P	1,3	XII	14,56% P	4
V	6,20% P	1,4	211	50% Sb 50% Au	- 1,07
VI	8,75% P	2,1			
VII a	12,7 % P	5,3	212	55% Sb 45% Au	- 17
VII b	12,70% P	5,1			
VIII	13,62% P	6	213	60% Sb 40% Au	- 0,31
IX a	13,97% P	6,4			
IX b	13,97% P	6,2			

Schmelzdiagramme über sonstige Tellurlegierungen liegen noch vor über Tellur-Blei und Tellur-Kupfer. Im System Tellur-Blei, das von den Herren Fay und Gillson¹⁾ untersucht wurde, bildet sich beim Zusammenschmelzen beider Komponenten die Verbindung PbTe, deren Schmelzpunkt zu 917° ermittelt wurde. Die Verbindung bildet sich bei Erwärmung unter lebhaftem Aufleuchten, um sofort zu einer grauen, spröden Masse zu erstarren, die erst wieder durch starke Temperaturerhöhung zum Schmelzen gebracht werden kann. Da bei den hierzu erforderlichen Wärmegraden bereits Verdampfung von Tellur und Blei eintrat, was sich durch einen Niederschlag an den oberen kühleren Teilen des Schmelzgefäßes

1) Fay u. Gillson, Am. Chem. Journ. 27. 1902.

zeigte, war es nicht möglich, eine kontinuierliche Legierungsreihe in der für die Messung erforderlichen Form herzustellen, da die Verdampfung unkontrollierbare Konzentrationsänderungen herbeiführen mußte. Die Thermokräfte der von diesen Legierungen hergestellten Stäbchen zeigten auch dementsprechend starke Abweichungen untereinander, so daß sich über den Verlauf der Kurve der Thermokräfte nichts ermitteln ließ. Nur so viel ergab sich, daß der Verbindung PbTe ein Wert von -70 Mikrovolt entspricht, die Kurve also bei der entsprechenden Konzentration von 37,38 Proz. Tellur ein Minimum aufweist. Aus demselben Grunde mußte auch von der Untersuchung der Tellur-Kupferlegierungen abgesehen werden. Die hier bis zu 70 Proz. Tellur untersuchten Legierungen ergaben, daß Kupferzusatz die Thermokraft des Tellurs sehr stark erniedrigt.

Tabelle 9.
Tellur-Selen.

Nr.	Zusammensetzung		Thermokräfte in 10^{-6} Volt für 1° Temp.-Diff.	$K \times 10^{10}$
	Te	Se		
22	98%	2%	$E = 480$	60
23	95%	5%	570	2,7
14	90%	10%	540	3,2
14 a	"	"	590	1,8
24	"	"	560	2,2
15 a	85%	15%	670	1,4
25	"	"	690	1,2
26	80%	20%	580	0,28
29	70%	30%	540	0,12
30	60%	40%	620	0,09
32	55%	45%	580	0,02
33	50%	50%	460	0,01

In Tab. 9 sind noch die Werte der Thermokraft und des elektrischen Leitvermögens einiger Tellur-Selenlegierungen enthalten. Die Werte der Thermokraft liegen zwischen denen des Tellurs und der Modifikation 2 des Selen, deren Thermokraft nach Hrn. Weidert¹⁾ ca. 1000 Mikrovolt beträgt. Da Selen in drei Modifikationen vorkommt, sind auch hier durch

1) F. Weidert, Ann. d. Phys. 18. p. 811. 1905.

verschiedene Abkühlungsbedingungen Änderungen der Thermokräfte möglich, doch zeigten die Elemente nach vierstündiger Erwärmung auf 180° und langsamer Abkühlung keine anderen Thermokräfte, nur war es in einigen Fällen möglich, durch nochmaliges Durchschmelzen der Stäbchen und schnelle Abkühlung eine Erhöhung der Thermokraft um etwa 60 Mikrovolt hervorzurufen, doch ergaben sich hierbei keine Regelmäßigkeiten. Die Leitfähigkeit dieser Legierungen nimmt mit steigendem Selengehalt ständig stark ab.

Sonstige Untersuchungen über die Thermokräfte von Metallegierungen.

Über die Thermokräfte sonstiger Legierungsreihen liegen verschiedene Messungen vor, doch betreffen sie fast ausnahmslos solche Systeme, in denen, wie nachträglich die thermische Analyse ergeben hat, keine Verbindungen auftreten. In vielen Fällen zeigt die Kurve der Thermokräfte in Abhängigkeit von der Konzentration einen annähernd linearen Verlauf zwischen den Komponenten, jedoch treten auch in der Nähe der reinen Bestandteile stärkere Abweichungen von der Linearität auf, die durch Mischkristallbildungen verursacht sein könnten, jedoch läßt sich hierüber nur in wenigen Fällen eine Entscheidung treffen, da die Grenze der Löslichkeit im festen Zustand häufig nicht mit Sicherheit bestimmt ist, doch macht es ein Vergleich zwischen Konstitution, Leitfähigkeit und Thermokraft der Kupfer-Nickel und der Kupfer-Kobaltlegierungen sehr wahrscheinlich, daß sich auch die Bildung von Mischkristallen in gewissem Sinne auf der Kurve der Thermokräfte ausprägt.

In Taf. XI, Fig. 1 ist das von den Herren Guertler und Tammann¹⁾ ausgearbeitete Schmelzdiagramm der Kupfer-Nickellegierungen wiedergegeben. Der obere geschlossene Kurvenzug ist typisch für ein System, aus dessen Schmelzen sich eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen ausscheidet. Die ausgezogene Kurve gibt die Schmelzpunkte der einzelnen Legierungen wieder, die untere die Temperaturen, bei denen vollkommener Übergang in den kristallinen Zustand erreicht ist. Durch Untersuchung der Permeabilität war es den Herren

1) Guertler u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chemie.* 52. 1907.

möglich nachzuweisen, daß sich die Kupfer-Nickelmischkristalle längs der unteren ausgezogenen Kurve in eine andere magnetisierbare Reihe umwandeln, die Kurve ließ sich bis zur Zimmertemperatur verfolgen, von hier ab wurden die magnetischen Wirkungen zu undeutlich, doch waren sie noch bei 38 Proz. Nickel bemerkbar. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die Aussagen des Schmelzdiagramms.

In Taf. XI, Fig. 2 und 3 sind nach den Angaben der Herren Feussner und Lindeck¹⁾ das elektrische Leitvermögen und die Thermokraft dieses Systems in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Mischkristallbildung verursacht starke Erniedrigung der Leitfähigkeit, die Kurve verläuft nicht linear zwischen den Komponenten, sondern fällt vom Kupfer aus steil ab, erreicht bei 50 Proz. Nickel ein flaches Minimum und steigt dann wieder zum Leitfähigkeitswert des reinen Nickels an. Auch die Kurve der Thermokräfte zeigt keinen linearen Verlauf, sondern sie fällt mit wachsendem Nickelgehalt allmählich ab, erreicht gegen 50 Proz. Nickel einen Niedrigswert und steigt dann wieder gegen Nickel allmählich an. Man wird also in diesem kontinuierlichen, aber von der Linearität stark abweichenden Verlauf der Thermokräfte wohl ebenfalls den Einfluß der Mischkristallbildung erblicken können.

Taf. XII, Fig. 3 gibt das Schmelzdiagramm der Kupfer-Kobaltlegierung wieder, wie es von Hrn. Sahmen²⁾ ermittelt wurde. Daraus ergibt sich, daß aus Schmelzen bis zu 10 Proz. Kobalt sich Mischkristalle ausscheiden, die, wie Kobalt selbst, eine Umwandlung erleiden, sie sind mit β_1 bezeichnet. Die Umwandlungstemperatur sinkt von der des reinen Kobalts bei 1115° bis auf 1050° bei 10 Proz. Kupfer. Mit wachsendem Kupfergehalt sinkt der Schmelzpunkt der Legierungen immer mehr längs der oberen Kurve. Bei 95 Proz. findet Ausscheidung einer neuen Mischkristallart statt, die mit β_2 bezeichnet ist und ebenfalls eine Umwandlung erleidet; die Umwandlungstemperatur nimmt von 950° bis zur Zimmertemperatur mit steigendem Kupfergehalt ständig ab. Da diese Umwandlungen auf thermischem Wege nicht nachweisbar

1) Feussner u. Lindeck, Wissenschaftl. Abhandl. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt. 2. 1895.

2) Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. 1908.

waren, wurden sie durch Bestimmung der Permeabilität ermittelt. Zwischen 10 und 95 Proz. Kupfer besteht eine Mischungslücke, und zwar bestehen die Legierungen zwischen diesen Konzentrationen oberhalb 1050° aus einem Konglomerat von β_1 - und β_2 -Mischkristallen, zwischen 950° und 1050° aus einem Gemenge von α_1 - und β_2 -Mischkristallen. Unterhalb dieser Temperatur von 950° sind beide Kristallarten in die bei Zimmertemperatur stabile α -Modifikation übergegangen.

In Taf. XII, Fig. 2 u. 3 sind die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit von der Thermokraft dieser Legierungsreihe, wie sie von Hrn. Reichardt¹⁾ bestimmt wurden, eingetragen. Beide Kurven zeigen eine Diskontinuität, da die Legierungen mit weniger als 60 Proz. Kupfer wegen ihrer großen Sprödigkeit nicht in Drahtform gebracht werden konnten, sondern als gegossene Stäbe verwendet werden mußten. Auf der Kurve der Leitfähigkeit zeigt sich bei 10 Proz. Kupfer ein deutlicher Knick; von hier aus verläuft die Kurve annähernd linear, während sich auf der kupferreichen Seite das Auftreten der Mischkristalle durch starke Leitfähigkeitserniedrigung und bei der Grenzkonzentration des gesättigten Mischkristalls ebenfalls durch ein Umbiegen zu weiterem linearen Verlauf ausprägt. Auch auf der Kurve der Thermokräfte kommt die Mischungslücke zwischen 10 und 95 Proz. Kupfer deutlich zum Ausdruck, worauf schon Hr. Sahmen in der zitierten Arbeit hingewiesen hatte. Die Thermokraft des Kobalts sinkt um 10 Mikrovolt durch Aufnahme von Kupfer in fester Lösung, auf der anderen Seite steigt die Kurve sehr stark an und biegt bei etwa 27 Proz. Kupfer zu weiterem linearen Verlauf um. Allerdings liegt der Knick beider Kurven nicht genau bei der Grenzkonzentration des kupferreichen gesättigten Mischkristalls, sondern ist um etwa 2 Proz. gegen Kupfer hin verschoben, doch ist diese Abweichung möglicherweise dadurch bedingt, daß das betreffende Material zu Drähten ausgezogen wurde und dadurch eine Strukturänderung eintrat.

Jedenfalls macht der Vergleich zwischen Konstitution und Thermokraft der Systeme Kupfer-Nickel und Kupfer-Kobalt es sehr wahrscheinlich, daß die Kurve der Thermokräfte bei

1) Reichardt, Ann. d. Phys. 6. 1901.

Nichtmischbarkeit in festem Zustande annähernd geradlinig verläuft, das Auftreten von Mischkristallen dagegen durch starke Änderung der Thermokraft in der Nähe der reinen Komponenten zum Ausdruck kommt. Durch diese Annahme würde dann auch der Verlauf der Thermokraftkurven zwischen Tellur, der Verbindung TeSn und Zinn einerseits, zwischen Antimon und der Verbindung Sb_2Te_3 andererseits eine durch die Konstitution bedingte Deutung finden.

Was nun die hohen Werte der Thermokraft betrifft, die Becquerel bei Legierungen von Antimon-Zinn und Antimon-Kadmium zu gleichen Äquivalenten fand, so ergibt sich aus den von den Herren Treitschke¹⁾, Zemezuznyj²⁾ ausgearbeiteten Schmelzdiagrammen, daß in diesem System die Verbindungen SbCd und SbZn auftreten, diesen entsprechen somit die Maxima der Thermokraft. Nach den Untersuchungen beider Herren liegen hier instabile Verhältnisse vor, indem sich auch die Verbindungen Sb_2Cd_3 und Sb_2Zn_3 bilden, die sich bei langsamer Abkühlung in Gegenwart von überschüssigem Antimon zu SbCd und SbZn umsetzen. Nun gibt Hr. Heil³⁾ an, daß die Thermokraft der von ihm benutzten Zinn-Antimonlegierungen durch nachträgliche Berührung mit einem glühenden Konstantendraht um 30 Proz. zugenommen habe. Da das von Hrn. Heil verwendete Material gegossen wurde und an der Luft erkaltete, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Umsetzung nicht vollständig erfolgte und erst durch die Erwärmung mit dem glühenden Draht der weitere Reaktionsverlauf ermöglicht wurde. Dadurch wäre für diese „Formierung“ eine ungezwungene, in der Konstitution der Legierung begründete Erklärung gegeben.

C. Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften der Systeme Tellur-Antimon, Tellur-Zinn, Tellur-Wismut, Tellur-Blei, Antimon-Silber und Kupfer-Phosphor hat somit ergeben, daß die hier auftretenden Verbindungen auf der Kurve der Thermokräfte als singuläre Punkte deutlich zum Ausdruck

1) Treitschke, Zeitschr. f. anorg. Chem. 50. 1906.

2) Zemezuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. 49. 1906.

3) Heil, Elektrotechn. Zeitschr. 27. 1906.

kommen. Der Verlauf der Kurven zwischen den Verbindungen und den Komponenten ist ein kontinuierlicher, und zwar prägt sich hier im allgemeinen das Auftreten von Mischkristallen durch eine starke Krümmung der entsprechenden Kurven aus, während beim Vorliegen von Nichtmischbarkeit im festen Zustande die Kurven einen weniger stark gekrümmten Verlauf zeigen.

Die Bestimmung der Thermokräfte der Legierungen wird somit in vielen Fällen zur Stütze der aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse betreffs des Auftretens von Verbindungen und eventuell auch über Mischbarkeit in festem Zustande mit Vorteil verwendet werden können, da die Messung unmittelbar an dem beim Schmelzen erhaltenen Regulus vorgenommen werden kann, während die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Sprödigkeit der meisten Legierungen infolge der Notwendigkeit, den Substanzen für diesen Zweck eine bestimmte geometrische Form zu geben, sehr erschwert wird. Auch zur Ermittlung von Umwandlungspunkten werden die thermoelektrischen Eigenschaften der Substanzen benutzt werden können, wie es hier zur Bestimmung der beiden Tellurmodifikationen geschah.

In Tab. 10 habe ich noch Thermokraft und elektrisches Leitvermögen einiger der hier untersuchten Legierungen zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Thermokraft im allgemeinen um so höher, je niedriger das elektrische Leitvermögen ist.

Für die Konstruktion von Thermosäulen ergibt sich aus diesen Untersuchungen die praktische Regel, daß man extreme Werte der Thermokraft und relativ hohes Leitvermögen nur beim Auftreten von Metallverbindungen zu finden hoffen kann, sich also diese am besten zur Konstruktion von Thermosäulen eignen würden.

Es ist sehr auffällig, daß zwischen Konstitution und Thermokraft ganz ähnliche Beziehungen wie zur elektrischen Leitfähigkeit bestehen, doch ergeben sich hier keine einfachen quantitativen Beziehungen zwischen beiden Eigenschaften, möglicherweise spielt die Wärmeleitfähigkeit dabei eine vermittelnde Rolle.

Bekanntlich gibt die Liebenowsche Theorie einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen Thermokraft und elektrischem Leitvermögen der Legierungen, doch verzichte ich auf

Tabelle 10.

Zusammensetzung	Thermokraft in 10^{-6} Volt für 1° Temp.-Diff. gegen Kupfer	Elektrisches Leitvermögen in 10^{-7} el.-magn. Einh.
Tellur β	500	0,04
Tellur α	160	1,7
Antimon	32	230
Wismut	- 58	82
Zinn	- 2,2	830
Silber	+ 0,1	6100
Bi_2Te_3	138	5
SbAg_3	- 8	93
90% Te, 10% Sn	116	3,6
80% Te, 20% Sn	71	6,7
70% Te, 30% Sn	42	31
65% Te, 35% Sn	34	42
60% Te, 40% Sn	28	49
55% Te, 45% Sn	22	69
Sn, Te	26	97
50% Te, 50% Sn	6	103
40% Te, 60% Sn	0,8	146
30% Te, 70% Sn	- 0,2	206
20% Te, 80% Sn	- 0,8	308
10% Te, 90% Sn	- 1,5	656
95% Te, 5% Sb	105	5
90% Te, 10% Sb	93	5,5
80% Te, 20% Sb	74	8,8
75% Te, 25% Sb	63	16
70% Te, 30% Sb	61	20
65% Te, 35% Sb	62	29
Sb_2Te_3	82	48
60% Te, 40% Sb	34	38
50% Te, 50% Sb	10	35
40% Te, 60% Sb	5	29
30% Te, 70% Sb	2	23
20% Te, 80% Sb	1	19

eine Diskussion, da durch die Arbeiten der Herren Hagen und Rubens über das Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen die Liebenowsche Hypothese sehr an Wahrscheinlichkeit eingebüßt hat.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Geheimrat Rubens für die liebenswürdige Förderung der Arbeit und das rege Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Berlin W., im November 1909.

(Eingegangen 24. Januar 1910.)

4. *Über den Wechselstrom-Gleichstromeffekt am Wismutdraht;* *von R. Seidler.*

(Auszug aus der Dissertation: Über die Leitung elektrischer Ströme im Wismutdraht. Leipzig, 26. Juni 1909.)

Nachdem Lenard¹⁾ 1888 die Wahrnehmung gemacht hatte, daß Wismut gegenüber Wechselstrom einen anderen Widerstand zeigte als gegenüber Gleichstrom, ist dies eigentümliche Verhalten des Wismuts Gegenstand vielfacher physikalischer Untersuchungen geworden. (Ein Referat über diese Nachforschungen ist in der Dissertation gegeben.)²⁾ Das Wichtigste aus den Ergebnissen dieser Arbeiten ist:

Außerhalb des Magnetfeldes ist für Wechselstrom der Widerstand des Wismuts kleiner als für Gleichstrom. Im starken Magnetfeld hingegen ist der Wechselstromwiderstand größer als der Gleichstromwiderstand. Die Widerstandsänderungen (außerhalb des Feldes) rühren davon her, daß Wismut bei Stromanstieg Energie aufnimmt, diese aber bei Stromabfall wieder von sich gibt. Wie aber diese Energieaufspeicherung des näheren vor sich geht, darüber lassen die ausgeführten Untersuchungen keinen zwingenden Schluß zu. Es stellte sich also für weitere Untersuchungen die Aufgabe, den in Rede stehenden Wismuteffekt noch genauer im einzelnen zu verfolgen, vorerst einmal den Effekt außerhalb des Magnetfeldes zu untersuchen, und erst, wenn über diesen letzteren etwas Klarheit gewonnen war, zu den verwickelteren Erscheinungen im Magnetfelde überzugehen.

Bei der Wiederholung der letzten Untersuchungen über den vorliegenden Gegenstand — der Versuche Pallme-Königs³⁾ mit einer nur wenig von der Pallme-Königschen Schaltung

1) P. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 619. 1890.

2) Vgl. auch Paul Pallme-König, Ann. d. Phys. 25. p. 921. 1908.

3) Paul Pallme-König, l. c.

abweichenden Anordnung — wobei der Wismutdraht auf seine Widerstandsänderung hin in der Wheatstoneschen Brücke untersucht wurde — konnte beobachtet werden, daß das Nullinstrument der Brücke auch noch elektromotorische Kräfte in der Brücke anzeigte, wenn der in die Brücke geschickte Strom schon verschwunden war. Es mußte also in der Brücke eine elektromotorische Kraft noch nach dem Ausschalten des Stromes wirken. Sofort stellte sich also die Aufgabe, zu untersuchen, ob der Wismutdraht der Sitz dieser elektromotorischen Kraft ist.

Untersuchung des Wismuts auf eine elektrische Nachwirkung.

1. Beobachtungsmethode.

Es wurde die Anordnung gewählt, welche durch Fig. 1 wiedergegeben ist. I, II, III und IV stellen die Kontakte eines Helmholtzschen Pendelunterbrechers (aus der Fabrik von Prof. Edelmann, München) dar. Der Fallkontakt II

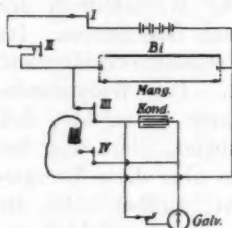


Fig. 1. Schaltungsschema 1.

schließt die Leitung, so daß der Strom der Akkumulatorenbatterie durch den Wismutdraht fließt. Nachdem der Strom konstant geworden ist, wird der Öffnungskontakt I aufgeschlagen und, da keine wesentliche Selbstinduktion im Kreise vorhanden ist, verschwindet der Strom sehr rasch. Das hierdurch hervorgerufene Abklingen der Spannung an den Enden des Wismutdrahtes wird mit Hilfe des als Spannungsmesser dienenden Kondensators verfolgt. (Ein direkt angeschlossenes Galvanometer konnte wegen seiner Trägheit nicht verwendet werden.) Den Kondensator von Anfang einer jeden Messung mit den Enden des Wismutdrahtes verbunden zu halten und ihn durch das Pendel nur abzuschalten, war unzweckmäßig. Es mußte nämlich verhindert werden, daß er sich erst auf die hohe Spannung auflud, welche an den Enden des Wismutdrahtes herrschte, während dieser vom Strom durchflossen war. Die so entstehende starke Kondensatorladung hätte sich erst nach und nach durch den Wismutdraht ausgeglichen und ihre Reste

würden eindeutige Ergebnisse unmöglich gemacht haben. Es durfte also der Kondensator erst nach Beendigung des Stromabfalles angelegt werden. Dazu brauchte man einen rasch und gleichmäßig arbeitenden Schließungskontakt. Dieser wurde dadurch hergestellt, daß einer der mit Glimmer isolierten Stahlbolzen am fallenden Pendel, welcher beim Aufschlagen des zugehörigen Kontaktes an des letzteren Fallhebel anschlägt, mit dem Wismutdraht durch eine gut von der Umgebung isolierte Litze verbunden wurde. Es war dann im Moment des Aufschlagens Leitung hergestellt von dem einen Ende des Wismutdrahtes über den Stahlbolzen und den Fallhebel zu dem Kondensator (vgl. Fig. 2). Diese Leitung wurde einen Augenblick nach ihrer Schließung durch einen Kontakt III wieder unterbrochen, so daß der Kondensator nur ganz kurze Zeit eingeschaltet war, was aber zu seiner Aufladung genügte, so daß er anzeigen konnte, ob am Wismutdraht noch Spannung vorhanden war oder nicht; die Ladung wurde nachträglich mit dem Galvanometer ballistisch gemessen.

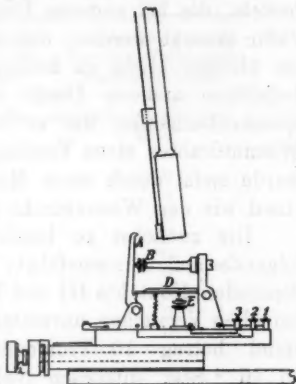


Fig. 2. Pendelkontakt.

Wenn nun bei der beschriebenen Versuchsanordnung eine Reihe von Versuchen so angestellt wurden, daß diese sich nur dadurch voneinander unterschieden, daß Kontakt I verschiedene Stellungen einnahm, so stellte man die Spannung am Wismutdraht zu verschiedenen Zeiten nach dem Stromabfall fest. Man konnte also eine Kurve aufnehmen, welche das Abklingen dieser Spannung zeigte. — Es war noch zu bedenken, daß durch die Verstellung des Kontaktes I die Dauer des Stromfließens geändert wurde. Diese erwies sich aber nach Versuchen als belanglos, sofern sie nur größer als $8 \cdot 10^{-5}$ Sek. war.

Bei dem oben beschriebenen Schließungskontakte war infolge des starken Anpralles Abklirren wahrscheinlich und deshalb Unsicherheit der Kondensatoraufladung zu befürchten.

Die gute Übereinstimmung der Versuche untereinander zeigt aber, daß sich die geschilderte Anordnung gut verwenden ließ.

Näheres über die Versuchsanordnung, über deren Eichung und über die verwendeten Apparate ist in der Dissertation zu finden.

2. Feststellung des Bestehens einer elektrischen Nachwirkung am Wismutdraht.

Um feststellen zu können, ob an den Enden des Wismutdrahtes nach dem Stromausschalten noch eine Spannung weiter besteht, die bei anderen Drähten nicht vorhanden ist, mußte dafür gesorgt werden, daß man, ohne an der Meßanordnung im übrigen etwas zu ändern, den Wismutdraht durch einen beliebigen anderen Draht ersetzen konnte. Mit Hilfe von Quecksilbernäpfen war es nun leicht möglich, an Stelle des Wismutdrahtes einen Vergleichsdraht einzuschalten. Letzterer wurde meist durch einen Manganindraht von gleichem Widerstand wie der Wismutdraht gebildet.

Die zunächst zu beschreibenden Versuche wurden nun folgendermaßen ausgeführt: Die den Kondensatorzweig bedienenden Kontakte III und IV (Schema 1, vgl. Fig. 1) wurden bei allen Versuchen unverstellt gelassen; ihr gegenseitiger Abstand betrug 10 Trommelteile, was einem Zeitwert von $15 \cdot 10^{-6}$ Sek. entsprach (vgl. Dissert. p. 29). Der den eingepprägten Strom schließende Kontakt II, welcher so gestellt war, daß er vom Pendel so zeitig als möglich getroffen wurde, blieb ebenfalls bei allen Versuchen an seinem Ort. Nur Kontakt I wurde nach jedem Beobachtungspaar um eine Anzahl Trommelteile verschoben, so daß der Kondensator die am Versuchsdraht bestehende Spannungsdifferenz in verschiedenen Zeiten nach dem Stromabschalten messen konnte. Jedes Beobachtungspaar wurde gebildet von einer Beobachtung am Wismutdraht und einer anderen, bei welcher an Stelle des Wismutdrahtes ein Manganindraht von gleichem Widerstand eingeschaltet war.

Infolge der Änderung des Abstandes der Kontakte I und II floß der eingepprägte Strom bei den verschiedenen Versuchen verschieden lange Zeit. Beobachtungen bei verschiedenen Einstellungen des Kontaktes II zeigten aber, daß die Dauer

des St
war, s
K
Spiral
des S
Vergle
kurzer
Hälfte

2
Braun
sucht
vor Z
eingel
zugef
Spira

Die d
ab vo
p. 30).

des Stromfließens ohne Belang für die Beobachtungsergebnisse war, sobald der Strom nur konstant geworden war.

Es fand sich nun an der Hartmann und Braunschen Spirale Nr. 499 (25 Ohm) in der Tat nach dem Abschalten des Stromes noch eine Spannungsdifferenz vor, wie sie am Vergleichsdraht nicht zu beobachten war. Sie klang in sehr kurzer Zeit ab, so daß sie nach $11 \cdot 10^{-6}$ Sek. bereits auf die Hälfte ihres Wertes herabgesunken war.

Es sei die Abklingungskurve wiedergegeben:

Tabelle 1. (Hierzu Fig. 3, Kurve II.)

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanom.-Aus- schlag ¹⁾ für den Wismutdraht	Galvanom.- Ausschl. für den Vergleichs- manganin-Draht
0	Ausschalten des eingepprägten Stromes	
7	3300	3600
8	68	0
12	59	0
22	44	0
32	39	0
42	32	0
52	28	0
62	27	0
72	24	0
82	22	0
102	19	0
122	18	0
142	17	0
162	15	0
182	13	0
232	11	0
282	10	0
482	7	0

Zum Vergleich wurden auch andere von Hartmann und Braun bezogene Wismutdrähte auf demselben Wege untersucht. Diese Drähte waren gerade ausgespannt und, um sie vor Zerbrehen zu schützen, in Glasröhren an ihren Enden eingekittet; der Strom wurde durch angelötete Kupferdrähte zugeführt. Es zeigte sich hier derselbe Effekt, wie an der Spirale (vgl. Tab. 2 u. 3).

1) Die Galvanometerausschläge sind stets in $\frac{1}{10}$ mm angegeben. Die den Galvanometerausschlägen entsprechenden Spannungswerte hängen ab von den in der Anordnung befindlichen Widerständen (vgl. Dissert. p. 30). Im Mittel entspricht 1 mm Ausschlag $5 \cdot 10^{-2}$ Volt.

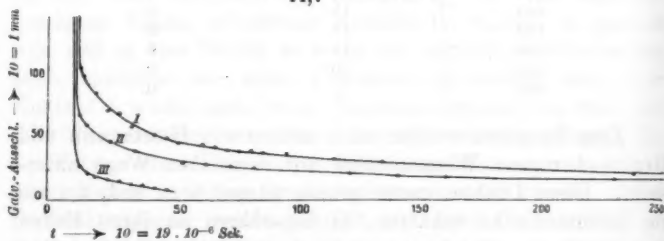
Tabelle 2. (Hierzu Fig. 3.)

Wismutdraht: 0,3 mm Durchmesser. 11,7 Ω .

Verstellung des Kontaktes I	Galvanometer- ausschlag für den Bi-Draht	Galvanometer- ausschlag für den Vergleichsdraht
0	Stromauschalten	
8	5800	5340
10	100	2
12	93	0
15	84	0
20	70	0
25	68	0
30	57	0
35	55	0
40	50	0
45	49	0
50	43	0
55	42	0
60	42	0
65	40	0
70	39	0
75	37	0
80	38	0
85	35	0
95	35	0
115	30	0
135	28	0

Stärke des eingepprägten Stromes:

$$i = \frac{8,0}{11,7} = 0,66 \text{ Amp.}$$



- I. Draht: 0,3 mm Durchm., 11,7 Ω ,
 II. Spirale (Draht: 0,3 mm Durchm.), 24,9 Ω ,
 III. Draht: 0,17 mm Durchm., 37 Ω ,
 1 mm Galv.-Ausschl. = $41 \cdot 10^{-3}$ Volt,
 1 " " = $46 \cdot 10^{-3}$ " ,
 1 " " = $53 \cdot 10^{-3}$ " ,

Fig. 3.

Tabelle 3. (Hierzu Fig. 3.)

Wismutdraht: 0,17 mm Durchmesser. 37,0 Ω .

Verstellung des Kontaktes I	Galvanometer- ausschlag für den Bi-Draht	Galvanometer- ausschlag für den Vergleichsdraht
0	Stromausschalten über die Skala	
6		
8	25	2
12	19	0
15	15	0
20	13	0
25	11	0
30	9	0
35	8	0
40	6	0
45	4	0

Stärke des eingepreßten Stromes:

$$i = \frac{0,8}{37,0} = 0,22 \text{ Amp.}$$

Bevor irgend eine quantitative Deutung der Beobachtungsergebnisse vorgenommen wurde, mußte festgestellt werden, ob die am untersuchten Draht bestehende Spannungsdifferenz sich durch das Anlegen des Meßkondensators nicht verringerte. Man konnte dies dadurch prüfen, daß man die Meßkapazität veränderte. Wenn bei vergrößerter Meßkapazität die die Kondensatorladung messenden Galvanometerausschläge nicht proportional mit den Kapazitäten wuchsen, so reichten die vorhandenen Elektrizitätsmengen nicht aus, um den Kondensator auf die vor dem Kondensatoranschließen im Draht vorhandene Spannungsdifferenz aufzuladen.

Über einige Einzelheiten betreffs der Ausführung der diesbezüglichen Versuche vgl. Dissertation p. 38.

Die Galvanometerausschläge wuchsen den Meßkapazitäten proportional. Demnach können sich die Spannungen am Wismutdraht durch das Anlegen des Kondensators innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen nicht ändern. Die Galvanometerausschläge zeigen also direkt die Spannungsdifferenzen an den Enden des Wismutdrahtes an.

3. Abhängigkeit der zurückbleibenden Spannungsdifferenz vom Strom.

a) Abhängigkeit von der Stromstärke.

Die Abhängigkeit der Nachwirkung von der Stärke des eingepprägten Stromes war leicht aufzufinden; man brauchte nur durch Erhöhung der elektromotorischen Kraft (Vergrößerung der Anzahl der Akkumulatoren) die Stromstärke bei sonst gleichen Versuchsbedingungen zu steigern und die Nachwirkung zu beobachten.

Die Versuche lehren, daß die Änderung der Stromstärke bei ein und demselben Draht nicht die Form, sondern nur den Maßstab der Abklingungskurve beeinflußt, und zwar erscheinen die Ordinaten in demselben Verhältnis vergrößert, in dem der Strom verstärkt worden ist.

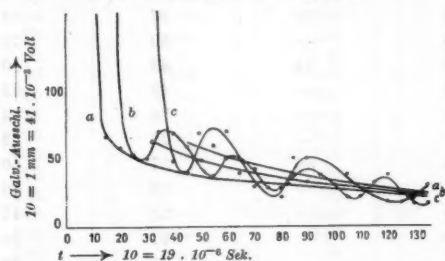
b) Abhängigkeit der zurückbleibenden Spannungsdifferenz von der Geschwindigkeit des Stromabfalles.

Weniger einfach ließ sich die Abhängigkeit der Nachwirkung von Geschwindigkeit der Stromänderung feststellen. Es konnte die Geschwindigkeit des Stromabfalles nur dadurch geändert werden, daß man eine größere oder kleinere Selbstinduktion) bei den vorliegenden Versuchen gebildet durch das M. Wiensche Variometer) in den Kreis: Akkumulatoren-batterie-Wismutdraht einschaltete. Durch dieselbe wurde beim Stromunterbrechen ein dem ursprünglich fließenden Strome gleichgerichteter Extrastrom erzeugt, der infolge seiner, durch die Größe der eingeschalteten Selbstinduktion gegebenen hohen Spannung einen Öffnungsfunken hervorrief. Dieser lieferte nun dem Strome eine Brücke über die Öffnungsstelle, deren Widerstand rascher oder langsamer, je nach der Größe der eingefügten Selbstinduktion, praktisch unendliche Werte annahm.

Natürlich bietet ein solcher Öffnungsfunken wenig streng bestimmte Verhältnisse. Den Leitungskreis aber geschlossen zu halten und die elektromotorische Kraft des Stromes durch Entgegenschalten einer anderen zu vernichten, war hier nicht zweckmäßig, weil man eine so genaue Abgleichung der gegeneinanderzuschaltenden elektromotorischen Kräfte, wie sie hier

erforderlich gewesen wäre, nicht erreichen kann, ohne die Anordnung so zu komplizieren, daß bei dem raschen Stromabfall in ihr ein förmliches Gewirr von elektrischen Schwingungen hervorgerufen worden wäre.

Schwingungen traten nun allerdings auch bei der verwendeten Schaltung auf, aber infolge der Einfachheit der Anordnung war ihr Verlauf noch übersichtlich, und man konnte die Abklingungskurve als Achse, um welche die Schwingungen erfolgten, graphisch ermitteln. Es seien zunächst die Beobachtungsergebnisse an einem Wismutdraht von Hartmann und Braun vom Querschnitt 0,3 mm und vom Widerstand 11,7 Ohm angegeben. Die Stärke des eingepprägten Stromes betrug bei allen Beobachtungen 0,52 Amp.



- a Abklingung bei der Selbstinduktion 0 im Kreise.
 b " " " " $5 \cdot 10^6$ " "
 c " " " " $10 \cdot 10^6$ " "

Fig. 4 (Tab. 4).

Aus dem Kurvenbild ersieht man, daß es den Anschein hat, als ob die graphisch gefundene Abklingungskurve bei langsamerem Stromabfall gegen die bei rascherem Stromabfall nach rechts verschoben sei. Eine solche Verschiebung ließe sich dann erklären, wenn man annähme, daß die Nachwirkung nicht vom Stromabfall, sondern vom Fließen des Stromes hervorgerufen würde, denn dann wirkt bei langsamem Abfall die hervorgerufene Ursache länger auf den Draht ein als bei schnellem Stromverschwinden, wodurch eine solche Verschiebung der Kurve zustande kommen müßte. Ob man es wirklich nur mit einer zeitlichen Verschiebung zu tun hatte, konnte man prüfen, wenn man einen Draht mit anderer Abklingungskonstante

Tabelle 4.

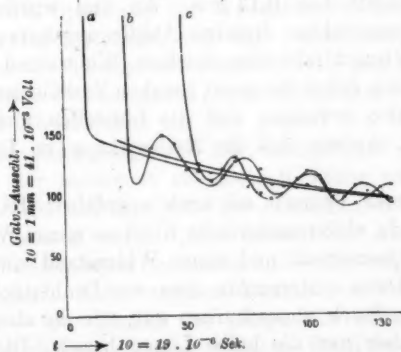
Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge bei einer zugeschalteten Selbstinduktion von		
	0 C.G.S.	$5 \cdot 10^6$ C.G.S.	$10 \cdot 10^6$ C.G.S.
0	Stromausschalten		
15	66	—	—
20	58	500	—
25	52	52	—
30	47	50	—
35	44	70	200
40	—	68	48
45	39	58	40
50	—	48	68
55	36	37	58
60	—	50	70
65	34	48	40
70	—	48	32
75	—	28	32
80	—	28	28
85	30	37	50
90	—	32	50
95	—	38	47
100	—	31	38
105	—	21	38
110	—	22	28
115	—	31	32
120	—	38	18
125	—	25	18
130	—	16	22
135	22	17	32

untersuchte. Wenn auch dort keine Veränderung der Kurvenform, sondern nur eine rechtsseitige Verschiebung auftrat, waren die obigen Schlüsse gerechtfertigt. Ein Wismutdraht, dessen Nachwirkung eine sehr geringe Abklingungsgeschwindigkeit zeigte, mußte sich für unseren Zweck besonders eignen. An einem solchen Draht, über dessen Herstellung später (p. 352) zu berichten sein wird, wurden die in Tab. 5 und Fig. 5 verzeichneten Werte gewonnen.

Der Widerstand des Wismutdrahtes betrug 8,7 Ohm, die Stromstärke bei allen drei Abklingungskurven 0,66 Amp.

Tabelle 5.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge bei einer zugeschalteten Selbstinduktion von		
	0 C.G.S.	$5 \cdot 10^6$ C.G.S.	$10 \cdot 10^6$ C.G.S.
0	Stromausschalten		
15	144	—	—
20	—	—	—
25	139	—	—
30	—	110	—
35	132	137	—
40	—	148	—
45	120	143	149
50	—	120	150
55	119	112	125
60	—	118	110
65	115	113	120
70	—	126	130
75	—	128	106
80	—	120	100
85	106	120	96
90	—	106	125
95	—	106	110
100	—	118	106
105	102	116	112
110	—	96	95
115	—	96	110
120	—	106	90
125	—	106	100
130	—	98	103
135	92	90	115



α Abklingung bei der Selbstinduktion 0 im Kreise.
 b " " " " $5 \cdot 10^6$ " "
 c " " " " $10 \cdot 10^6$ " "

Fig. 5.

Aus den Beobachtungsergebnissen geht hervor, daß der Nachwirkungseffekt von der Geschwindigkeit der Stromänderung im meßbaren Betrage (5 Proz.) nicht abhängig ist. Hingegen spricht die zeitliche Verschiebung der Kurven dafür, daß es das Fließen des eingepprägten Stromes und nicht seine Veränderung ist, was die Nachwirkung hervorbringt. Es müßte dann der Effekt, dessen Abklingung man beobachtet, bereits während des Stromfließens bestehen. Da er aber proportional der Stromstärke ist, kann er für konstante Ströme vom Ohmschen Widerstand nicht getrennt werden. Also ist seine Feststellung während des Fließens konstanter Ströme (bei den hier in Betracht gezogenen Stromstärken) unmöglich.

4. Verteilung des Effektes im Draht.

Es galt nun, etwas Näheres über den Sitz des Effektes im Drahte zu erfahren. Zunächst bot sich da die Frage dar, ob die elektromotorische Kraft an den Lötstellen zwischen Wismutdraht und Kupferzuleitung auftrat. Eine Vermehrung der Lötstellen mußte dann entweder die Nachwirkung erhöhen oder zum mindesten grobe Unregelmäßigkeiten hervorrufen. Es wurden daher abwechselnd Wismut- und Kupferdrahtstückchen zusammengelötet, so daß sich 20 Lötstellen ergaben. Der Wismutdraht hatte einen Widerstand von 27 Ohm und einen Querschnitt von 0,17 mm. An ihm wurde innerhalb der Beobachtungsfehler dieselbe Abklingungskurve gefunden, welche ein Wismutdraht von gleichem Widerstand und Querschnitt in einem Stück bei sonst gleichen Verhältnissen aufwies.

Es ist also erwiesen, daß die Lötstellen nicht Sitz des Effektes sind, sondern daß die Nachwirkung im Draht selbst vor sich geht.

Ein weiterer Versuch sei noch angeführt: Es wurde die zurückbleibende elektromotorische Kraft an einem Wismutdraht von 0,3 mm Querschnitt und einem Widerstand von 11,7 Ohm beobachtet. Dann untersuchte man ein Drahtstück, welches von demselben Stück abgeschnitten war, wie die eben erwähnte Probe, das aber nur die halbe Länge besaß. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie vorhin, vor allen Dingen war der Strom von gleicher Stärke. Man fand hierbei, daß bei letzterem Drahtstück der Effekt innerhalb der Fehler-

grenzen der Beobachtungen genau den halben Betrag aufwies, wie der Effekt am ersteren Drahtstück.

Ein Draht von der halben Länge zeigt also bei gleicher Stromstärke nur den halben Effekt. Die Nachwirkung verteilt sich demnach über die ganze Länge des Drahtes. Zu diesem Ergebnis war auf anderem Wege auch bereits Wolff gelangt.

Aus der Proportionalität des Effektes mit der Stromstärke und der Drahtlänge folgt, daß die an den Drahtenden zurückbleibende elektromotorische Kraft bei Drahtstücken von demselben Querschnitt (und derselben sonstigen Beschaffenheit) aber verschiedener Länge stets denselben Betrag erreicht, wenn die den eingepprägten Strom hervorrufende elektromotorische Kraft dieselbe ist und der Stromkreis keine Widerstände enthält außer dem des Wismutdrahtes. Dieser Umstand bot eine große Erleichterung bei den weiteren Versuchen, da die Drahtstücke nicht immer leicht in derselben Länge zu erhalten waren.

Einfluß des Querschnittes.

Nach den eben erwähnten Versuchen liefert jedes Längenelement des Drahtes einen Anteil zur Bildung der an den Drahtenden zurückbleibenden elektromotorischen Kraft, welche sich als arithmetische Summe der einzelnen Anteile darstellt. Wäre nun die Spannung der Wismutnachwirkung allein dadurch eindeutig festgelegt, daß ein Strom von bestimmter Dichte durch die beispielsweise würfelförmig angenommene mit Wismut erfüllte Volumeinheit hindurchgegangen ist, so würde bei gleicher Stromdichte nur die Anzahl der in der Stromrichtung aneinandergelegten Würfel maßgebend sein, während die Anzahl der senkrecht zu dieser Richtung nebeneinanderliegenden Würfel nur die Größe der entstehenden Elektrizitätsmengen bestimmen würde. Nun messen wir aber nach dem auf p. 343 Geschilderten Spannungsdifferenzen und nicht Elektrizitätsmengen. Also müßten Drähte von verschiedenem Querschnitt — der Einfluß der Länge fällt nach p. 349 oben heraus — bei gleicher elektromotorischer Kraft des eingepprägten Stromes dieselben Abklingungskurven ergeben. (Der Widerstand der Meßanordnung kommt, da er sehr gering ist, hier nicht in Betracht, wodurch die Länge des Wismutdrahtes für

die Abklingungskurve gleichgültig wird.) Es wurden nun Drähte von vier verschiedenen Querschnitten (0,17 mm, 0,3 mm, 0,5 mm und 1,0 mm) untersucht. Die eingeprägte elektromotorische Kraft betrug 8,0 Volt. Folgende Abklingungskurven ergaben sich:

Tabelle 6.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge			
	der Drahtquerschnitt betrug:			
	0,17 mm	0,3 mm	0,5 mm	1,0 mm
0	Stromausschalten			
10	18	88	32	—
15	13	77	28	49
20	11	66	22	47
30	9	57	19	40
40	8	49	17	38
50	7	45	14	33
60	6	40	12	30
80	4	32	10	28
100	2	28	10	23
130	—	21	7	20
180	—	16	4	18

Sowohl der Betrag der zurückbleibenden elektromotorischen Kraft als auch die Abklingungsgeschwindigkeit sind bei den verschiedenen Drähten verschieden, doch so, daß keine deutliche Beziehung zum Querschnitt zu erkennen ist. Das Wismut als solches ist demnach nicht allein maßgebend für die Entstehung der Nachwirkung, sondern es spielen hier auch irgend welche Unterschiede in der Beschaffenheit des Wismuts eine Rolle. Dieser Umstand zeigte einen neuen Weg für weitere Untersuchungen: Aus der Art der Herstellung und aus der Beschaffenheit der Wismutfäden und der hervorgerufenen Beeinflussung der Nachwirkung mußten sich Schlüsse auf die Natur der letzteren ziehen lassen.

5. Einfluß der Struktur des Wismuts.

Die Untersuchungen des vorigen Abschnittes weisen darauf hin, daß die Beschaffenheit des Wismuts, vielleicht Struktur oder ähnliche Umstände, das Zurückbleiben einer elektro-

motorischen Kraft stark beeinflußt. Befestigt wurde dieser Schluß noch dadurch, daß die letzten von Hartmann und Braun bezogenen Wismutdrähte vom Querschnitt 0,3 mm die Nachwirkung in weit geringerem Grade aufwiesen als die älteren vom selben Querschnitt, sie betrug ungefähr nur den achten Teil des Effektes, der an den früher bezogenen Drähten beobachtet wurde. Änderungen in der Herstellungsweise konnten Hartmann und Braun nicht angeben; es empfahl sich also, selbst Drähte aus Wismut zu pressen und zu beobachten, welchen Einfluß Verschiedenheiten im Preßverfahren auf die Nachwirkung haben.

a) Gepreßte Wismutdrähte.

Über die Herstellung von gepreßten Wismutdrähten vgl. Dissertation p. 49.

Zunächst wurde versucht, einen Einfluß der während des Pressens herrschenden Temperatur festzustellen. Es ergab sich:

Die bei den höheren Temperaturen 225 und 250° hergestellten Drähte zeigen den Nachwirkungseffekt in stärkerem Maße als die anderen Drähte mit niedrigeren Preßtemperaturen. Doch ist der aufgefundene Einfluß nicht so regelmäßig, daß man aus ihm weitere Schlüsse hätte ziehen können.

Da man jetzt verschiedene Drähte von gleichem Querschnitt und verschieden starker Nachwirkung hatte, war es geraten, die Beschaffenheit der Drähte unter dem Mikroskop zu prüfen. Es wiesen die Bruchflächen der Drähte sowohl bunt durcheinander gewürfelte Kristallbrocken auf als auch Stellen, an denen ein kristallisches Gefüge nicht mehr erkennbar war. In den Drähten nun, welche starke Nachwirkung zeigten — sowohl in den Hartmann und Braunschen als auch in den selbstgefertigten —, waren mehr Kristallbrocken zu erkennen, als in denen mit schwächerer Nachwirkung, so daß es schien, als ob der Betrag der letzteren von der Anzahl der größeren kristallisch einheitlichen Teile des Drahtes abhinge.

War dieser Schluß richtig, so durfte ein Draht, welcher aus nur verschwindend kleinen Kristallbrocken aufgebaut war, einen nur ganz geringen Effekt aufweisen. Es wurde nun derartige Wismutdraht aus demselben Metall wie der gepreßte

Draht hergestellt, und zwar auf folgende Weise: Das Wismut wurde in einem Porzellanmörser vor dem Pressen zu feinem Staub zerrieben, was natürlich erst unmittelbar vor dem Pressen geschehen durfte, um der Oxydation keine Zeit zu lassen. Dieser Wismutstaub wurde in die Preßvorrichtung eingeschüttet und darin erwärmt und gepreßt. Beim Pressen zeigte sich, daß die Kräfte, welche nötig waren, um das Wismut durch das Preßloch hindurch zu drücken, erstaunlich größer waren, wenn man vom Pulver ausging, als wenn man Metallbrocken verarbeitete. Hiernach ist der Schluß wohl nicht von der Hand zu weisen, daß das kristallische Gefüge, vielleicht die ausgeprägten Spaltflächen, einen großen Anteil an der Duktilität des Wismuts haben.

Der aus Wismutpulver gewonnene Draht war äußerst spröde, es war beinahe unmöglich, ihn zu biegen. Seine Leitfähigkeit unterschied sich kaum von der des Drahtes, welcher aus Metallstückchen gepreßt war, sie betrug $7,6 \cdot 10^{-6}$ C.G.S., während sie beim letzteren $7,5 \cdot 10^{-6}$ bis $8,2 \cdot 10^{-6}$ C.G.S. war. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte die Bruchfläche ein regelmäßiges feinkörniges Aussehen.

Wie erwartet, war an diesem Draht die Nachwirkung unmeßbar klein. — Man mußte sich hier beim Anlöten der Kupferzuleitungen sehr vorsehen, daß man den Wismutdraht nicht über seinen Schmelzpunkt erwärmte, denn sonst kristallisierte das Metall aus und es trat eine Nachwirkung auf. Darum empfahl es sich, die Woodsche Legierung als Lot zu wählen.

Bei später zu beschreibenden Versuchen über die Abhängigkeit des Nachwirkungseffektes von der Temperatur wurde die Erfahrung gemacht, daß durch längeres starkes Erwärmen über 220° der Wismutdraht sich sehr veränderte; an dem erhitzt gewesenen Drahte war eine besonders starke Nachwirkung zu beobachten. Die Veränderung war eine dauernde, und eine zweite oder dritte Erwärmung hatte keinen Einfluß mehr. Diese Einwirkung der starken Erhitzung machte sich bei verschiedenen Drähten verschieden stark geltend. Am stärksten trat sie bei den Hartmann und Braunschen Drähten auf, während sie bei dem aus Pulver hergestellten Draht gerade nur noch wahrnehmbar war. Es seien einige Abklingungskurven angegeben.

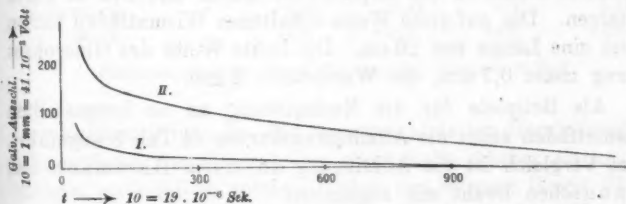
Galv.-Ausachi.
10 = 1 mm = 10^{-3} Volt

I.
II.

sich
verrin
und
An

Tabelle 7.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge bei Hartmann und Braunschem Draht			
	alter		neuer	
	vor Erwärmen	nach	vor Erwärmen	nach
0	Stromausschalten			
10	87	220	10	—
20	70	198	10	82
30	58	188	9	72
40	53	172	8	66
50	49	170	6	62
60	46	164	4	58
80	39	152	3	52
100	34	146	—	48
130	29	131	—	41
160	21	119	—	34
280	15	105	—	27
380	12	93	—	19
580	10	63	—	13
780	8	49	—	12
980	8	38	—	9
1480	7	17	—	3
Widerstand	13,4	13,3	2,2	2,1 Ω



I. Abklingungskurve am alten H.- und B.-Draht vor dem Erwärmen.

II. " " " " nach " "

Fig. 6.

Wie aus den hinzugefügten Zahlen zu erkennen ist, hat sich durch die Erwärmung der Widerstand stets ein wenig verringert. Ein Vergleich der Bruchflächen der Drähte vor und nach dem Erwärmen zeigte, daß durch das letztere das

kristallische Gefüge einheitlicher geworden war, daß die einzelnen kristallischen Brocken sich zu gut ausgebildeten Kristallen umgewandelt hatten.

b) Wismutfäden in Glasröhren.

Alle bisher erwähnten Versuche über den Zusammenhang der Beschaffenheit des Wismutdrahtes mit der Nachwirkungserscheinung weisen darauf hin, daß die kristallische Struktur eine wichtige Bedingung für das Zurückbleiben einer elektromotorischen Kraft im Wismutdraht ist. Stellte man nun Wismutfäden so her, daß bei ihnen die Kristalle nicht zertrümmert wurden, wie es beim Pressen des Drahtes geschah, sondern daß sie sich nach Möglichkeit ausbilden konnten, so mußte man dann eine besonders starke Nachwirkung beobachten können. Es wurde nun zunächst folgendes Verfahren angewandt:

Es wurde Wismut in einem kleinen tiefen Porzellantiegel geschmolzen und die auf dem Metall befindliche Oxydschicht sorgfältig entfernt, dann wurde ein mäßig angewärmtes (ungefähr 200°) Glaskapillarrohr, welches mit Äther und Alkohol gut gereinigt worden war, in das Wismut getaucht. Nun saugte man mit der Wasserluftpumpe rasch das weit über den Schmelzpunkt erwärmte Metall in das Kapillarrohr hinein und ließ es darin erstarren. Die auf diese Weise erhaltenen Wismutfäden hatten meist eine Länge von 20 cm. Die lichte Weite des Glasrohres betrug meist 0,7 mm, die Wandstärke 2 mm.

Als Beispiele für die Nachwirkung an so hergestellten Wismutfäden seien die Abklingungskurven in Tab. 8 angeführt. Zum Vergleich ist die Abklingung an einem Hartmann und Braunschen Draht mit angegeben.

Die Nachwirkung ist an diesen Fäden eine ganz bedeutende; es ist vor allem die Abklingungsgeschwindigkeit sehr gering. Mit der Brücke und dem Telephon gemessen ist hier der Wechselstromwiderstand über 1 Proz. kleiner als der Gleichstromwiderstand. Die mikroskopische Betrachtung der Bruchfläche eines solchen Wismutfadens zeigt eine scharf ausgeprägte Schichtung von einzelnen Kristallschuppen.

Tabelle 8.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommel- teilen	Galvanometerausläge				
	H. u. Br.- Draht	Wismutfäden in Kapillarrohr			
		Querschnitt:			
	0,3	0,7	0,7	0,7	0,3
0	Stromauschalten				
10	87	70	75	98	—
20	70	72	75	98	98
30	58	70	72	98	93
40	53	71	70	98	90
50	49	68	69	92	88
60	46	68	70	92	85
80	39	68	69	91	80
100	34	68	67	91	78
130	29	68	65	88	70
180	21	68	62	88	66
280	15	68	59	82	53
380	12	58	53	81	49
580	10	49	51	60	39
780	8	44	45	58	30
980	8	39	38	51	22
1480	7	29	29	35	15
1980		18	18	23	9
Widerstand:		0,81	0,98	0,71	5,18 Ω
Länge:		22,0	22,0	16,5	21,0 cm

Elektromotorische Kraft des eingedr. Stromes 8 Volt.

Erwärmte man bei der eben geschilderten Herstellung der Wismutfäden das Glasrohr an einer Stelle stärker als an den übrigen, so blieb in solchen Teilen das Wismut länger flüssig als in der Umgebung, es befand sich als flüssiges Metall in einem allseitig abgeschlossenen Raume. Beim Erstarren dehnt sich nun aber das Wismut um 3 Proz. seines Volumens im flüssigen Zustande aus. Daher zersprang meist beim Erstarren des Metalles das Rohr an den stärker erwärmten Stellen. Blieb es aber unverletzt, so hatte man in diesem Rohrstück Wismut, welches unter sehr hohem Druck erstarrt war. Die zurückbleibende elektromotorische Kraft war an solchen Stücken sehr

klein. Um festzustellen, ob dem Druck die Verringerung der Nachwirkung zuzuschreiben war, wurden die betreffenden Kapillarrohre mit Wismut bis zur Hälfte am Schleifstein abgeschliffen, so daß das Metall bloß lag. Der Effekt wurde nun gemessen. Darauf erhitze man das Glas mit dem Wismut bis zum Schmelzen des letzteren. Nach dem Erstarren- und Erkaltenlassen wurde der Effekt wieder gemessen. Er zeigte sich dann bedeutend größer als vor dem Umschmelzen. Das Erwärmen und Abkühlen wurde im Luftbade bei langsamen Temperaturänderungen vorgenommen, um Störungen durch zu schnelle Abkühlung zu vermeiden. (Näheres vgl. Dissertation.)

c) In Glas ausgezogenes Wismut.

In einem Glasrohr schmolz man Wismut, entfernte die Luftblasen aus dem Metall und zog beides, Glasrohr und flüssiges Wismut, zu dünnen Fäden aus.¹⁾ Die Abklingungskurven, welche beobachtet wurden, waren ähnlich den unter b) erhaltenen.

d) Flüssiges Wismut.

Wenn die kristallische Struktur des Wismuts eine notwendige Bedingung für das Auftreten der Nachwirkung ist, so darf letztere beim flüssigen Wismut nicht vorhanden sein. Es war also von Interesse, auch das flüssige Wismut zu untersuchen.

Für die Versuche mit flüssigem Wismut wurde ein leicht handliches Luftbad (Fig. 7) konstruiert, welches ermöglichte, ohne großen Energieaufwand das Metall im flüssigen Zustand auf konstanter Temperatur zu erhalten. Dieses Luftbad bestand aus zwei ineinandergesteckten zylindrischen oben offenen Metallgefäßen *A* und *B*, von denen das äußere, *B*, von unten durch einen Bunsenbrenner geheizt wurde. Zur besseren Wärmeausnutzung und zum Schutz gegen abkühlende äußere Luftströmungen war es in einigem Abstand noch mit einem Schwarzblechmantel *C* umgeben, welcher mit seinem oberen, nach innen weit umgebogenen Rande auf dem Gefäße *B* ruhte. Der untere Rand von *C* reichte weit über das Ende des Ge-

1) Dies Verfahren ist ähnlich einem, welches Schnorr v. Karolsfeld anwandte. (Schnorr v. Karolsfeld, Diss. München 1904.)

faßes *B* hinab, wodurch die vom Brenner herkommende heiße Luft gezwungen wurde, in dem Raume zwischen *B* und *C* hinaufzusteigen. Oben war die ganze Vorrichtung mit einem durch Bleigewichte aufgepreßten Asbestdeckel *D* abgeschlossen, und so mußte die zwischen *B* und *C* aufsteigende Luft durch Lücken im Rande von *B* nach *B* hineindringen. Dort erwärmte sie gemeinsam mit der vom Boden von *B* aufsteigenden heißen Luft den oberen Teil von *A*. Dies letztere war oben ebenfalls durch einen Asbestdeckel *E* abgeschlossen.

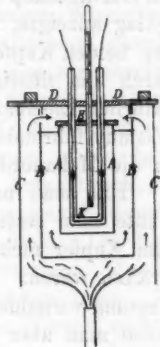


Fig. 7. $\frac{1}{8}$ nat. Gr.

Auf diese Weise war auch bei großer Erwärmung eine in allen Teilen von *A* gleiche Temperatur gewährleistet, was nötig war, um im Wismut nicht Temperaturverschiedenheiten und dadurch thermoelektrische Störungen zu bekommen.

Das Wismut befand sich im Gefäß *A* in einem U-förmig umgebogenen Kapillarrohre *K*, dessen lichte Weite 0,7 mm und dessen Länge insgesamt 15 cm betrug. An die beiden oberen Enden von *K* waren weitere Glasrohre angeschmolzen, welche durch die beiden Asbestdeckel *D* und *E* mittels Asbestwatte abgedichtet hindurchgeführt wurden. Diese beiden Glasröhren enthielten die Kupferdrahtzuleitungen zum flüssigen Wismut. Ein Quecksilberthermometer wurde ebenfalls abgedichtet durch die beiden Deckel nach *A* eingeführt.

Vor dem Gebrauch wurde das Glasrohr mit Äther und Alkohol gut gereinigt. Darauf wurde es in das Luftbad hineingesetzt und dann warf man das Wismut in kleinen Körnchen in eins der angeschmolzenen weiteren Rohre hinein und führte die beiden blank geputzten Kupferzuleitungen in beide Schenkel ein. Die obere Mündung der letzteren verstopfte man, um die Zufuhr kalter Luft zu verhindern, mit Asbestwolle und heizte den Apparat mit dem Bunsenbrenner an. Das Wismut schmolz nun und erfüllte die Kapillare und einen Teil der angeschmolzenen weiteren Glasrohre, wo die Kupferzuleitungen in das flüssige Metall hineintauchten.

Um zu sehen, ob das geschmolzene Metall und die ein-

tauchenden Drähte einen zusammenhängenden Leitungsweg bildeten, waren zwischen diese beiden Drähte ein Element und ein Galvanoskop eingeschaltet, welches letzteres durch seinen Ausschlag anzeigte, ob das flüssige Wismut die Leitung zwischen den beiden Kupferzuführungen hergestellt hatte. War der Weg durch das flüssige Metall geschlossen, so wurden, nachdem natürlich Element und Galvanoskop entfernt waren, die in das Wismut führenden Kupferdrähte an Stelle des Versuchsdrahtes an die Meßanordnung angeschlossen.

Ehe man nun das flüssige Wismut untersuchen konnte, mußte man feststellen, ob die Übergangsstellen vom Wismut zum Kupfer nicht etwa Sitz von störenden thermoelektrischen Kräften waren. Man konnte dies ausführen, indem man eine Messung vornahm, genau wie zur Bestimmung der Nachwirkung, wobei man aber die Akkumulatorenbatterie abgeschaltet hatte. Es zeigte hierbei der Kondensator keine meßbare Ladung; demnach herrschten an den Übergangsstellen keine thermoelektrischen Kräfte, welche die Messungen hätten beeinflussen können.

Schaltete man nun die Akkumulatorenbatterie (8 Volt) wieder ein und prüfte, ob eine Nachwirkung vorhanden war, so zeigte abermals das Galvanometer keinen Ausschlag, ein Ergebnis, welches nach den früheren Versuchen zu erwarten war.

Unterbrach man die Heizung und ließ das Wismut in der Kapillare erstarren und untersuchte man dann das erstarrte Metall ohne an der Versuchsanordnung irgend etwas geändert zu haben, so zeigte dieses die Nachwirkung.

e) Einfluß der Richtung der Kristallachse.

Wenn nun die kristallische Struktur notwendig zum Entstehen der Nachwirkung ist, so bietet sich sofort die Frage dar, ob das Auftreten des Effektes daran gebunden ist, daß die Kristalle mit ihren Achsen verschieden gegeneinander gelagert sind, wie es in den Wismutdrähten tatsächlich der Fall ist. Es wurden daher aus einem Wismutstück mit ausgeprägter Struktur Säulchen herausgebrochen, deren Achsen parallel den ausgeprägtesten Spaltflächen im Metall waren.

1) Nach der durch Schema 1 p. 338 erläuterten Methode.

Diese kleinen Stäbchen hatten einen Querschnitt von ungefähr $\frac{1}{2}$ mm und meist eine Länge von 1 cm. Sie wurden mit Klebwachs auf eine Glasplatte aufgekittet und an ihren Enden zusammengelötet, so daß sie einen 10 cm langen Wismutstab bildeten. In allen Teilen hatten die Kristallachsen dieselbe Lage. Dazu genügte es natürlich nicht, daß man die einzelnen Säulchen der Länge nach aneinander lötete, denn dadurch war ja erst eine Richtung festgelegt. Um die Kristallstäbchen in der richtigen Lage aneinandersetzen zu können, wurde, bevor man die Stäbchen aus dem ganzen Stück herausbrach, auf diesem mit Farbe ein Streifen dort, wo das eine Ende aller herauszubrechenden Stäbchen lag, aufgezeichnet. Die Reste des Streifens fanden sich dann auf den einzelnen Säulchen wieder und bildeten Marken für deren richtige Lage. Das Zusammenlöten der Stäbchen mußte, um das Wismut nicht zu sehr zu erwärmen und dadurch zum Umschmelzen zu bringen, vorsichtig mit Woods Metall ausgeführt werden.

Auch an dem eben beschriebenen Wismutstabe zeigte sich die Nachwirkung; es wurde folgende Abklingungskurve gefunden:

Tabelle 9.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometer- ausschläge	Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometer- ausschläge
0	Stromausschalten	130	21
20	26	180	20
30	27	230	18
40	26	380	15
50	24	580	12
60	23	780	12
80	22	980	10
100	22	1480	6

Elektromotorische Kraft des eingepprägten Stromes 8 Volt.

Zweierlei lehrt uns diese Abklingungskurve. Der Umstand erstens, daß die Nachwirkung vorhanden ist, läßt erkennen, daß letztere nicht an verschiedene gegenseitige Richtung der Kristallachsen in verschiedenen Teilen des Wismutfadens gebunden

ist. Weiterhin muß aber auffallen, daß der Effekt recht gering ist, obgleich doch die Struktur so gut als möglich ausgebildet ist. Es hängt demnach die Nachwirkung von einer Eigenschaft des kristallischen Wismuts ab, welche nach verschiedenen Richtungen des Kristalles vorhanden ist, die man aber geringer ausgeprägt findet, wenn man parallel den Spaltflächen im Metall fortschreitet, stärker hingegen, wenn man ungefähr senkrecht zu dieser Richtung sich bewegt. Eine solche Eigenschaft ist nun die Spaltbarkeit selbst. Diese als bedeutungsvoll für unseren Effekt anzunehmen, legt dessen Abhängigkeit vom äußeren Druck nahe. Wir finden nämlich im Wismut in Richtung der Spaltflächen Schichten geringer Dichte eingelagert, und auf solche Schichten geringer Widerstandsfähigkeit muß der auf das Metall ausgeübte Druck besonders stark zusammenpressend einwirken, sofern nicht gerade die Richtung des Druckes in die Ebene der Schichten fällt. Dies ist aber bei den Drähten nicht der Fall, denn die Spaltflächen liegen fast immer schiefwinklig zur Drahtachse, während der Druck senkrecht zu dieser Richtung erfolgt.

Die eben erwähnte Schichtung ist nun am stärksten ausgeprägt parallel den Flächen, nach denen das Wismut am leichtesten spaltet. Wenn wir nun annehmen, diese Schichtung begünstige die Entstehung unserer Nachwirkung, so würde der Einfluß des Druckes und der Einfluß der Lage der Kristallachsen zur Stromrichtung erklärlich.

8. Einfluß der Temperatur.

Die Untersuchungsmethode blieb natürlich ganz wie bisher, nur mußte dafür Sorge getragen werden, daß das Wismut auf eine beliebig wählbare konstante Temperatur gebracht werden konnte.

Eine Veränderung der Temperatur des Wismutdrahtes bringt nun aber stets eine starke Widerstandsänderung in ihm hervor. Wegen der Notwendigkeit, möglichst viele Versuchsbedingungen konstant zu halten, vor allem auch wegen der Deutung der Galvanometerausschläge (vgl. Dissertation p. 30), war es wünschenswert, daß für diese Widerstandsänderung ein Ausgleich geschaffen wurde. Das geschah, indem man direkt

hinter den Wismutdraht einen geradlinig ausgespannten Manganindraht schaltete. Auf diesem lief eine Klemmschraube, die es gestattete, eine beliebige Länge des Drahtes als Kompensationswiderstand zum Wismutdraht hinzuzuschalten.

Solange nun bei den Beobachtungen die Summe der Widerstände des Wismutdrahtes und des zugeschalteten Manganindrahtes dieselbe blieb, herrschte, wenn man in der Versuchsanordnung keine sonstigen Änderungen traf, im Versuchsdraht stets dieselbe Stromstärke. Dies war aber nötig, wenn man die Versuchsergebnisse bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichen wollte.

Bei den Versuchen über den Einfluß der Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur befand sich das Wismut in dem auf p. 357 beschriebenen Luftbade. Die tieferen Temperaturen wurden von einem Ätherbad¹⁾ geliefert, welches durch hineingeworfenen Kohensäureschnee bis zu dem gewünschten Betrage abgekühlt wurde.

Es wurden auch Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen. Letztere befand sich hierbei in einem 5 cm weiten Dewarschen Gefäß und das zu untersuchende Metall wurde direkt in sie hineingetaucht.

Sowohl Wismutdraht als auch das im Glasmantel befindliche Metall wurden untersucht. Der Wismutdraht war bifilar auf ein Glimmerkreuz gewickelt, so daß ein leichter Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden konnte. Die stromzuführenden Kupferdrähte, die zwecks Isolation durch Glasröhren geleitet waren, wurden an den Wismutdraht mit Wismut angeschmolzen; Zinnlot konnte hier nicht verwendet werden, da die Versuchstemperaturen teilweise über dessen Schmelzpunkt lagen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die Lötstellen so nahe als möglich aneinander zu rücken, um keine Störung durch thermoelektrische Ströme zu erhalten.

Es wurden nun Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, wobei auch nach der auf p. 358 beschriebenen Methode festgestellt wurde, daß keine thermoelektrischen Kräfte sich geltend machten. Es seien hier die

1) Alkohol verursachte infolge seiner durch das aufgenommene Wasser hervorgerufenen Leitfähigkeit Störungen, welche in scheinbarer Vergrößerung des Effektes bestanden.

Abklingungskurven, welche an einem Hartmann und Braunschenschen und an einem selbstgefertigten Draht beobachtet wurden, angegeben.

Tabelle 10.
Hartmann und Braunschenscher Draht.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge bei den Temperaturen					
	180°	140°	100°	20°	-13°	-69°
0	Stromausschalten					
10	89	89	88	87	77	47
20	79	75	76	71	63	39
30	74	68	65	62	54	33
40	67	62	58	54	49	29
90	49	44	40	38	31	18
140	36	32	28	26	20	12

Tabelle 11.
Selbstgefertigter Draht.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge bei den Temperaturen						
	205°	148°	20°	-5°	-40°	-75°	-192°
0	Stromausschalten						
20	67	65	62	59	49	37	0
30	59	58	53	54	44	31	0
40	52	52	48	47	40	28	0
50	48	48	43	41	35	25	0
60	46	45	40	41	33	21	0
70	42	41	37	35	30	19	0
80	42	40	36	34	28	19	0
90	39	38	33	31	25	18	0
100	38	36	30	29	24	18	0
110	35	33	28	29	22	17	0
120	33	32	27	24	22	15	0
130	32	30	26	22	20	14	0
150	30	28	23	21	19	14	0
180	28	25	21	19	17	12	0

Die an beiden Drähten gewonnenen Ergebnisse stehen in gutem Einklang miteinander. Die Größe der zurückbleibenden elektromotorischen Kraft sinkt mit der Temperatur, bei hohen Temperaturen sehr langsam, bei tieferen rascher.

Bei stärker ausgeprägter, kristallisch einheitlicher Struktur des Wismuts äußert sich der Temperatureinfluß in wenig anderer Weise als bei den angeführten Versuchen. So zeigten ein durch Erwärmen umgewandelter Hartmann und Braunscher Wismutdraht, ein ebenso behandelter selbstgefertigter Draht und schließlich ein aus Kristallstäbchen zusammengelöteter Wismutfaden Abklingungskurven, welche den angeführten ganz ähnlich sind.

Es wurden auch noch Versuche über den Temperatureinfluß vorgenommen, bei welchen sich das Metall in einem Glasmantel (vgl. p. 354 und 356) befand, und zwar wurde untersucht ein 10 cm langer Wismutfaden in einem Kapillarrohr Widerstand bei 20° C. 0,5 Ohm) und ein in Glas angezogener Wismutfaden (vom Widerstand 1,08 Ohm bei 20° C.).

Bei diesen Versuchen steigt die Nachwirkung, wenn die Temperatur von +230° abnimmt, bei der Temperatur der flüssigen Luft aber ist die zurückbleibende elektromotorische Kraft wieder kleiner als bei -68°. Offenbar hat man es hier mit der Übereinanderlagerung zweier Effekte zu tun. Über den bei den Wismutdrähten beobachteten Temperatureinfluß lagert sich noch die Wirkung der Veränderung des auf dem Metall lastenden Druckes des Glases. Da Glas als Ausdehnungskoeffizient $60 \cdot 10^{-7}$ und Wismut $128 \cdot 10^{-7}$ hat, so müssen bei den in Betracht kommenden Temperaturunterschieden erhebliche Änderungen des Druckes entstehen, wodurch sich die scheinbare Umkehr der Temperatureinwirkung erklärt; und so finden wir auch gleichzeitig eine Bestätigung der auf p. 355 gezogenen Schlüsse über die Einwirkung des Druckes auf die Nachwirkung.

7. Einfluß eines Kurzschlusses nach dem Stromausverhalten.

Wollte man die elektrische Nachwirkung am Wismut auf bekannte Vorgänge zurückführen, so war die Beantwortung der Frage von großer Wichtigkeit, in welchem Maße die Spannungs-

differenz an den Enden des Wismutdrahtes von etwa im Draht angesammelter wahrer Elektrizität bedingt wird. Es legen ja bereits die Versuche über den Einfluß der Größe der Meßkapazität nahe, daß wir es nicht allein mit der Aufspeicherung eines beschränkten Elektrizitätsquantums zu tun haben. Aber die Wichtigkeit dieses Punktes erforderte es, daß genauere Untersuchungen angestellt wurden.

Zunächst wurden Versuche vorgenommen, bei denen der Gedankengang der folgende war: Nach dem Abschalten des eingepprägten Stromes wurden sofort beide Enden des Wismutdrahtes durch einen Draht von geringem Widerstand verbunden und, nachdem dieser Kurzschluß wieder aufgehoben war, wurde die Abklingungskurve, welche sich nach dem Kurzschluß ergab, aufgenommen.

Um den Kurzschluß mit der erforderlichen Schnelligkeit herstellen zu können, brauchte man einen Schließungskontakt, welcher mit der gleichen Sicherheit arbeitete, wie die Öffnungskontakte. Es wurde, da bei Benutzung der am Pendel befindlichen Fallschließungskontakte Unregelmäßigkeiten zu befürchten waren, ein ähnlicher Kontakt, wie einer auf p. 339 beschrieben ist, hergestellt. Nur mußte hier dafür gesorgt werden, daß der Kontakt auch bei längerem Schluß nicht abklirrte. Man erreichte das dadurch, daß man auf den am fallenden Pendel befindlichen Stahlbolzen ein 1 mm starkes Gummiplättchen kittete und auf dieses ein $\frac{1}{3}$ mm starkes Stahlplättchen, welches letzteres die eine Kontaktfläche vorstellte, während die andere von der Nase des Fallhebels, wie bei dem auf p. 339 beschriebenen Kontakt, geliefert wurde. Die Gummianterlage verhinderte, daß bei kleinen elastischen Deformationen starke elastische Kräfte auftraten, welche dem Fallhebel so große Geschwindigkeit erteilt haben würden, daß er sich vom Stahlplättchen sehr rasch wieder gelöst haben würde. Außerdem wurde der Fallhebel durch die Stellschrauben in seinen Spitzenlagern so festgeklemt, daß er mit mäßiger Reibung sich bewegte, wodurch eine allzu leichte Beweglichkeit aufgehoben war.

Da der Pendelunterbrecher nur vier Kontakte hatte, von denen zwei für den Kondensatorzweig, einer für das Einschalten und einer für das Ausschalten des eingepprägten Stromes nötig waren, so wurde zunächst versucht, einem Kontakte das Aus-

scha
schlu
Duro
eher
folgt
seine
gepri
in d
Unte
schlu
mach
am
Insti
den
mang
Sie v

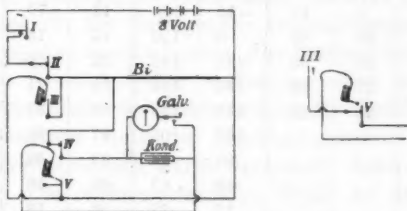
muß
oben
die
schlu

konta
links
Strom
her.
Zeit

schalten des eingepprägten Stromes und die Herstellung der Kurzschlußverbindung zu übertragen. Aber infolge von elastischen Durchbiegungen stellte sich der Kurzschluß einen Augenblick eher her, als der Hauptstrom ausgeschaltet war, und es erfolgte durch den Kurzschlußzweig ein starker Stromstoß, welcher seinerseits nach dem Unterbrechen der Leitung für den eingepprägten Strom sich durch den Wismutdraht ausglich, wodurch in diesem störende Ladungen auftraten. Man mußte also die Unterbrechung des Stromes und die Herstellung des Kurzschlusses zwei getrennten Kontakten übertragen, und darum machte es sich nötig, noch einen weiteren, fünften Kontakt am Pendelunterbrecher anzubringen. In der Werkstatt des Institutes wurden nun zwei Pendelkontakte hergestellt, welche den bereits vorhandenen bis auf einige, durch den Raum-mangel am Apparat bedingte Konstruktionsabänderungen glichen. Sie wurden noch neben den alten vier Kontakten eingefügt.

Ehe man an die eigentlichen Versuche gehen konnte, mußte festgestellt werden, ob der Schließungskontakt, den wir oben beschrieben haben, nicht abklirrte (vgl. über diesen Punkt die Dissert. p. 75).

Für die Untersuchungen über den Einfluß eines Kurzschlusses ergab sich nun das Schaltungsschema 2. Die Pendel-



Schaltungsschema 2. Schaltungsschema 2a.

Fig. 8.

kontakte I—V wurden in der Reihenfolge, in welcher sie von links aufeinanderfolgen, ausgelöst. I schließt den eingepprägten Strom, II unterbricht ihn und III stellt darauf den Kurzschluß her. Dieser löst sich von selbst durch das stets zur selben Zeit nach dem Kontaktschluß stattfindende Abschnellen des

Fallhebels. IV und V bedienen wie sonst den Kondensatorzweig.

Bei der Aufnahme einer Abklingungskurve blieben, wie früher, I, IV und V an ihrem Platz, während II und III gemeinsam um gleiche Beträge verschoben wurden.

Es seien einige Beobachtungsreihen angegeben. *A* wurde an einem gewöhnlichen Hartmann und Braunschen Draht gewonnen, *B* an einem durch Erwärmen umgewandelten Hartmann und Braunschen Draht, *C* an einem Wismutfaden in Glaskapillare und endlich *D* an einem in Glas ausgezogenen Wismutfaden.

Tabelle 12.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge							
	<i>A</i>		<i>B</i>		<i>C</i>		<i>D</i>	
	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne
	Kurzschluß	Kurzschluß	Kurzschluß	Kurzschluß	Kurzschluß	Kurzschluß	Kurzschluß	Kurzschluß
0	Stromausschalten							
20	0	78	10	208	—	—	14	54
30	0	61	10	196	18	82	8	52
40	0	51	10	185	15	82	8	51
60	0	48	— 3	170	10	82	3	49
80	0	41	— 10	160	11	79	1	49
100	35	35	0	150	10	78	8	48
120	30	30	142	142	62	76	52	45
140	27	26	134	133	70	71	45	43
190	20	20	118	118	68	68	42	42
240			107	105	67	65	39	40
290			95	94	62	62	38	39
340			88	87	60	60	37	38
440			72	72	53	53	33	35
640			51	52	50	50	29	30
840			41	40	48	42	23	23
1040			32	32	40	39	21	22

Gegenseitige Verschiebung der Kontakte II und III: 20 Trommelteile.
Elektromotorische Kraft des eingepprägten Stromes: 8 Volt.

Innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit ist nicht der geringste Einfluß des zwischen Stromausschaltung und Messung

liegenden Kurzschlusses auf den nachfolgenden Teil der Abklingungskurve zu bemerken; die nach dem Kurzschluß erhaltene Abklingungskurve ist identisch mit der ohne Kurzschluß gewonnenen.

Von großem Interesse mußte nun die Feststellung der Geschwindigkeit sein, mit welcher die Spannungsdifferenz an den Drahtenden nach dem Kurzschluß auf die Werte ansteigt, welche sie ohne Kurzschluß hat. Eine direkte Messung dieser Geschwindigkeit war natürlich nicht möglich, da die Trägheit der ganzen Meßanordnung, bedingt vor allem durch die Aufladezeit des Kondensators, es unmöglich macht, Vorgänge, die in derartig kurzen Zeiten (10^{-5} Sek.) sich abspielen, eingehend zu verfolgen. Es konnten hier nur Vergleiche unternommen werden. Dies geschah folgendermaßen:

Man griff eine bestimmte Stelle der Abklingungskurve heraus, ließ den Kurzschluß bis zu dem dadurch festgelegten Zeitpunkte andauern und nahm nun den Spannungsanstieg im Kondensator nach der Lösung des Kurzschlusses auf. Diesen Anstieg mußte man vergleichen mit demjenigen, welchen man erhielt, wenn man in die Versuchsanordnung an Stelle des Wismutdrahtes einen Draht von demselben Widerstand einschaltete, an dessen Enden aber nach dem Öffnen des Kurzschlusses die Spannung so rasch ihren Endwert annahm, daß dieser Anstieg für die vorliegenden Beobachtungen als augenblicklich angesehen werden konnte. Der Endwert der Spannungsdifferenz am Versuchsdrahte mußte denselben Betrag haben wie die zurückbleibende elektromotorische Kraft an der in Betracht gezogenen Stelle der Abklingungskurve.

Der Vergleichsdraht wurde dargestellt durch einen Manganindraht. Die elektromotorische Kraft an seinen Enden lieferte ein Akkumulator, in dessen Stromkreis der Manganindraht und ein selbstinduktionsloser Widerstand hintereinander geschaltet waren. Der letztere wurde so gewählt, daß die Spannungsdifferenz zwischen den Enden des Vergleichsdrahtes die erforderliche Größe hatte. Da der gerade ausgespannte Manganindraht äußerst geringe Selbstinduktion hatte und durch Kurzschließen dieses Drahtes die Stromstärke im Stromkreis um nur 1 Proz. geändert wurde, so war Verzögerung des Spannungsanstieges durch Selbstinduktion oder Kapazität aus-

geschlossen und die Spannung mußte im Vergleich zu den bei unseren Messungen in Betracht kommenden Zeiten im Mangandraht augenblicklich ihren Endwert annehmen.

Die Versuche wurden nun so vorgenommen, daß das Schaltungsschema 2 bis auf eine kleine Änderung beibehalten wurde. Diese bestand darin, daß man dem Kontakt V, wie es in Schaltungsschema 2a gezeigt ist, den Kurzschluß aufheben und gleichzeitig den Meßkondensator anlegen ließ. Durch Verstellen des Kontaktes V, während alle anderen an ihrem Platze blieben, konnten verschiedene Punkte des Spannungsanstieges im Kondensator geprüft werden. Es wurden die Beobachtungen auch an verschiedenen Stellen der Abklingkurve vorgenommen, damit man einen etwa in dieser Hinsicht bestehenden Unterschied feststellen konnte. Es seien einige Beobachtungsergebnisse angegeben:

Tabelle 13.

Hartmann und Braunscher Draht (Durchmesser = 0,3 mm).

Verschiebung des Kontaktes V in Trommelteilen	Galvanometerausschläge für den Spannungsanstieg im Kondensator bei			
	Manganin	Wismut	Manganin	Wismut
0	0	- 4	0	0
3	0	- 3	0	0
5	15	+ 20	22	18
6	45	42	30	30
7	54	42	30	30
8	60	60	32	31
9	65	62	32	33
10	60	60	33	33
	30 · 19 · 10 ⁻⁷ Sek.		80 · 19 · 10 ⁻⁷ Sek.	
	nach dem Stromausschalten			

Tabelle 14.

Durch Erwärmen umgewandelter Hartmann und Braunscher Draht
(Durchmesser = 0,3 mm).

Verschiebung des Kontaktes V in Trommelteilen	Galvanometerausschläge für den Spannungsanstieg im Kondensator bei			
	Manganin	Wismut	Manganin	Wismut
0	0	0	7	—
3	5	10	10	0
5	13	10	8	18
6	70	40	75	80
7	100	110	100	103
8	168	170	135	140
9	168	185	132	149
10	185	176	130	150
	30 . 19 . 10 ⁻⁷ Sek.		80 . 19 . 10 ⁻⁷ Sek.	
	nach dem Stromausschalten			

Tabelle 15.

Wismut in Glaskapillare.

Verschiebung des Kontaktes V in Trommelteilen	Galvanometerausschläge für den Spannungsanstieg im Kondensator bei			
	Manganin	Wismut	Manganin	Wismut
0	0	10	8	—
3	2	10	3	6
5	30	18	0	10
6	120	100	30	48
7	111	115	72	63
8	98	115	92	98
9	98	108	98	99
10	98	98	96	95
	30 . 19 . 10 ⁻⁷ Sek.		80 . 19 . 10 ⁻⁷ Sek.	
	nach dem Stromausschalten			

Innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit verläuft der Spannungsanstieg im Meßkondensator bei Messungen am Wismut-

draht ebenso schnell wie bei Messungen am Manganindraht. Demnach darf man wohl annehmen, daß am Wismutdraht die elektromotorische Kraft nicht auf bloße Ansammlung eines beschränkten Quantums wahrer Elektrizitätsmengen zurückzuführen ist, welche durch irgend einen Vorgang erzeugt werden, sondern daß es sich eben um eine Spannungsdifferenz handelt, wie wir sie z. B. an einer thermoelektrischen Kette beobachten, wo die thermoelektrische Kraft immer neue wahre Elektrizitätsmengen nachliefert.

8. Der Einfluß des Magnetfeldes.

Der das Feld liefernde Magnet bestand aus einem Teile des zerlegbaren Elektromagneten des Institutes. Die Weite des Luftspaltes betrug, wenn die Kraftlinien senkrecht zur Stromrichtung verliefen, 6 mm. Die Versuche, bei denen die Kraftlinien parallel zur Stromrichtung waren, verlangten natürlich einen weiteren Spalt, er wurde 12 mm gewählt. (Näheres vgl. Dissertation p. 83.)

a) Kraftlinien parallel der Stromrichtung.

Wie schon oben erwähnt, war der Luftspalt bei den Untersuchungen über die Einwirkung eines magnetischen Feldes, dessen Kraftlinien in der Richtung des Wismutdrahtes verliefen, 12 mm weit. Es konnten also nur 10 mm lange Drahtstückchen in Richtung der Kraftlinien liegen. Hätte man nun den Draht zickzackartig biegen wollen, so wäre das nur bei starkem Erwärmen des Drahtes möglich gewesen, wodurch sich Strukturänderungen eingestellt hätten, die ihrerseits wiederum den Effekt beeinflußt haben würden. Es wurde darum folgendes Verfahren angewandt:

1 cm lange Stückchen von Wismutdraht wurden dicht nebeneinander auf ein Glimmerblättchen aufgekittet und an ihren Enden so zusammengelötet, wie Fig. 9 es zeigt. Die äußersten Enden wurden an Kupferdrähte angelötet. Das Löten geschah mit Woods Metall, wobei der Kolben nur so heiß gemacht wurde, daß das Lötmetall gerade schmolz. So blieb die Struktur des Drahtes so weit als möglich erhalten. Vor



Fig. 9.

allem hatte man bei dieser Anordnung des Wismutdrahtes noch den Vorteil, daß hier alle im Wismut verlaufenden Stromfäden, so weit man es erreichen konnte, parallel liefen, also in Richtung der Kraftlinien eingestellt werden konnten. Es war dies erforderlich, da, wie spätere Versuche zeigen werden, die Einwirkung auf die senkrecht zu den Kraftlinien verlaufenden Drahtteile so groß ist, daß sie eine genauere Beurteilung der eigentlich zu beobachtenden Wirkung vereitelt haben würde.

Hartmann und Braunscher Draht (Durchmesser 0,3 mm) zeigte nun die folgenden Abklingungskurven. Es sei noch erwähnt, daß die durch das Feld hervorgerufenen Widerstandsänderungen in derselben Weise kompensiert wurden wie bei den Temperaturversuchen die dort auftretenden Widerstandsverschiedenheiten.

Tabelle 16.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerauslässe bei den Feldstärken				
	0 Gauss	4000 Gauss	6000 Gauss	8000 Gauss	10000 Gauss
0	Stromausschalten				
20	129	160	178	192	203
30	110	134	150	170	182
40	102	120	139	152	162
50	95	110	128	142	149
60	84	100	118	133	138
80	78	90	103	116	120
100	68	82	95	100	108
130	60	72	83	92	92
180	51	59	67	72	75
280	39	47	50	56	53
480	28	28	35	36	33
680	22	26	30	30	26
880	18	22	27	28	18
Widerstand des Bi-Drahtes	2,74 Ohm	2,92 Ohm	3,11 Ohm	3,29 Ohm	3,44 Ohm

Stärke des eingepprägten Stromes: $\frac{12 \text{ Volt}}{3,63 \text{ Ohm}}$

Der Einfluß des Magnetfeldes geht dahin, daß er, ohne die Abklingungsgeschwindigkeit zu ändern¹⁾, die Stärke der

1) Die Abklingungskurve bei 10000 Gauss fällt rascher ab als die anderen, doch darf man dies als eine Störung ansehen, die dadurch

zurückbleibenden elektromotorischen Kraft erhöht, und zwar erfolgt diese Vergrößerung der Nachwirkung in erster Annäherung proportional der Stärke des Magnetfeldes.

Es ergab sich nun sofort die Aufgabe, zu untersuchen, ob diese Erhöhung der zurückbleibenden elektromotorischen Kraft eine bloße Vergrößerung des bisher beobachteten Effektes oder eine für sich bestehende Erscheinung ist. Zunächst mußte etwas Aufschluß in dieser Hinsicht die Abhängigkeit von der Stärke des eingepprägten Stromes geben. Es wurde darum das im starken Magnetfelde (10000 Gauss) befindliche Wismut mit verschieden starkem Strome beschickt. Die Änderung der Stromstärke wurde durch Vermehrung oder Verminderung der Akkumulatorenanzahl bewirkt. Man gewann folgende Ergebnisse:

Tabelle 17.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge, wenn die elektromotorische Kraft für den eingepprägten Strom betrug						
	12 Volt	6 Volt	4 Volt	2 Volt	12 Volt	4 Volt	2 Volt
0	Stromausschalten						
20	215	102	63	28	123	41	20
30	190	88	58	25	114	38	18
40	173	82	52	22	108	36	16
50	160	73	48	21	100	33	16
60	148	68	43	19	94	31	15
80	132	58	38	18	86	28	13
100	118	52	33	16	80	25	12
130	98	44	29	12	71	22	10
180	83	37	22	11	60	19	9
230	70	30	18	9	53	18	8
280	61	22	15	7	48	12	6
380	48	14	10	4	42	11	—
580	32	8	6	—	33	9	—
780	24	4	—	—	30	8	—
980	21	—	—	—	26	—	—
Magnetfeld	10000 Gauss				0 Gauss		

hervorgerufen wurde, daß nicht alle Teile des Wismutdrahtes den Kraftlinien parallel gelegen haben, so daß sich hier der später zu betrachtende Effekt im transversalen Magnetfeld geltend machte.

Zum Vergleich sind noch die Abklingungskurven im Felde 0 hinzugefügt.

Bei allen im Magnetfeld gewonnenen Kurven ist die Abklingungsgeschwindigkeit dieselbe. Die durch den Einfluß des Magnetfeldes verstärkte am Wismut zurückbleibende elektromotorische Kraft wächst proportional mit der Stromstärke. Dies würde dafür sprechen, daß die Vergrößerung der Nachwirkung kein selbständiger Effekt ist. Wenn diese Annahme richtig war, dürfte ein Draht, welcher außerhalb des Feldes nur einen kleinen Effekt zeigte, auch im Magnetfeld, dessen Kraftlinien parallel der Stromrichtung waren, keine große Nachwirkung aufweisen. Versuche mit dem aus Pulver gepreßten Draht ergaben wirklich im Magnetfeld keinen starken Effekt und erweisen so die obige Annahme als berechtigt.

Eine weitere Bestätigung dafür, daß die im Magnetfeld gefundene Erscheinung nur eine Verstärkung des außerhalb des Feldes bestehenden Effektes ist, lieferte ein Draht, welcher durch Erwärmen ausgeprägte kristallische Struktur erhalten hatte und infolgedessen auch eine starke Nachwirkung aufwies. Im Felde (mit Kraftlinien parallel der Drahtrichtung) verstärkte sich die zurückbleibende elektromotorische Kraft ungefähr im gleichen Verhältnis wie bei dem früher untersuchten Hartmann und Braunschen Draht.

Es darf also nach den Ergebnissen der ausgeführten Versuche die Behauptung aufgestellt werden, daß im Felde, dessen Kraftlinien der Stromrichtung parallel laufen, die am Wismutdraht zurückbleibende elektromotorische Kraft sich vergrößert, und daß diese Vergrößerung nur eine Verstärkung des außerhalb des Feldes bestehenden Effektes ist.

b) Kraftlinien senkrecht zur Drahtrichtung.

Wegen einiger Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Störungen durch Induktion im Magnetfelde vgl. Dissertation p. 89.

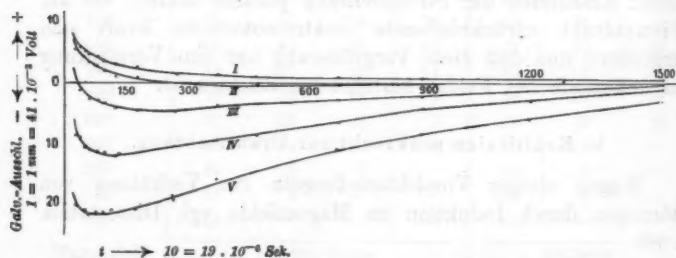
Die Versuche über den Einfluß des Magnetfeldes mit Kraftlinien senkrecht zur Stromrichtung ergaben an allen Proben qualitativ das gleiche. Es seien einige Abklingungskurven als Beispiele angegeben:

Tabelle 18. (Hierzu Fig. 10.)

Draht von Hartmann und Braun (Durchmesser 0,3 mm).

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausläge bei den Feldstärken				
	0 Gauss	4000 Gauss	6000 Gauss	8000 Gauss	10000 Gauss
0	Stromausschalten				
20	81	78	+26	-60	-185
30	68	58	+2	88	204
40	59	50	-13	90	208
50	53	42	-20	110	215
60	50	36	-28	110	220
80	43	28	32	114	218
100	38	20	35	118	219
130	32	13	42	122	217
180	23	8	42	118	209
280	18	0	42	105	187
380	15	-2	38	95	160
480	12	-3	35	83	146
680	10	-2	25	63	110
880	8	0	22	41	82
1080	8	0	13	34	60
1580	7	0	4	12	30
Widerstand des Bi-Drahtes	2,5 Ohm	2,8 Ohm	3,1 Ohm	3,4 Ohm	3,7 Ohm

Stärke des eingepprägten Stromes: $\frac{12 \text{ Volt}}{3,7 \text{ Ohm}}$.



I: Feldstärke 0

IV: Feldstärke $8 \cdot 10^3$ II: " $4 \cdot 10^3$ V: " $10 \cdot 10^3$ III: " $6 \cdot 10^3$

Fig. 10.

Es hatte ganz den Anschein, als ob über den außerhalb des Feldes bestehenden Effekt sich ein neuer von entgegengesetztem Vorzeichen überlagert hätte, der mit der Stärke des Magnetfeldes zunimmt und der sich an verschiedenen Wismutdrähten verschieden stark äußert. War diese neue Erscheinung von dem Effekt außerhalb des Feldes unabhängig, so konnte sie auch auftreten, wenn der letztere nicht zu beobachten war. Darum wurde der aus Pulver gepreßte Draht untersucht:

Tabelle 19. (Hierzu Fig. 11.)

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometerausschläge bei den Feldstärken				
	$0 \cdot 10^3$ Gauss	$4 \cdot 10^3$ Gauss	$6 \cdot 10^3$ Gauss	$8 \cdot 10^3$ Gauss	$10 \cdot 10^3$ Gauss
0	Stromausschalten				
30	+8	-16	-52	-98	-160
40	8	16	52	94	158
50	8	13	52	95	153
60	5	14	52	92	153
80	8	13	49	93	149
100	8	13	48	89	145
130	8	14	48	87	142
180	6	15	47	83	135
230	7	12	45	81	132
280	5	12	43	78	122
380	5	12	40	73	113
480	3	11	38	67	105
680	2	10	32	55	88
880	2	8	27	47	72
1080	2	5	22	38	58
1580	2	0	14	23	38
Widerstand des Bi-Drahtes	1,5 Ohm	1,7 Ohm	1,8 Ohm	1,9 Ohm	2,0 Ohm

Stärke des eingepprägten Stromes: $\frac{12 \text{ Volt}}{2,2 \text{ Ohm}}$.

Es zeigt sich an dem aus Pulver gepreßten Drahte der Effekt im Magnetfelde, obgleich außerhalb des Feldes keine Nachwirkung besteht, wodurch die Unabhängigkeit beider Effekte (im Feld und außerhalb desselben) voneinander erwiesen ist.

Weitere Bestätigungen für dies Ergebnis konnten noch erbracht werden. Durch Erwärmen des gepreßten Wismutdrahtes

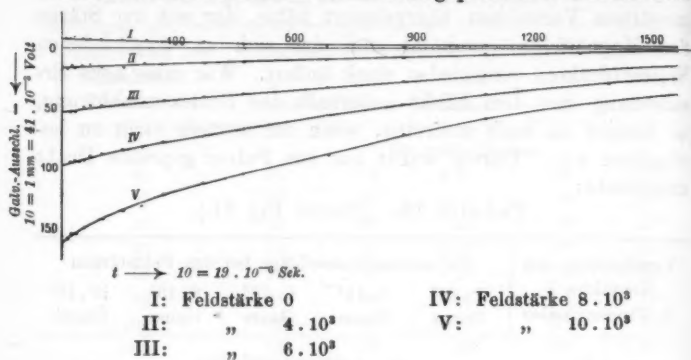


Fig. 11.

läßt sich dessen Nachwirkung außerhalb des Feldes erhöhen (p. 352), dabei verstärkt sich aber der Effekt im transversalen Magnetfeld nicht:

Tabelle 20.

Hartmann und Braunsche Drähte (Durchmesser 0,3 mm).

Verschiebung des Kontaktes I in Trommel- teilen	Galvanometerauschläge							
	Probe I				Probe II			
	vor		nach		vor		nach	
	Erhitzung auf 230°				Erhitzung auf 225°			
	Magnetfeld				Magnetfeld			
	0	8000	0	8000	0	8000	0	8000
0	Stromauschalten							
20	+67	-51	+142	+70	+13	-190	+80	-45
30	57	58	138	68	9	191	70	50
40	50	60	132	70	8	191	68	53
50	46	62	128	68	5	189	60	56
70	38	65	120	68	—	182	53	58
100	30	68	110	60	—	171	48	58
150	20	68	98	57	—	159	38	58
200	17	62	88	51	—	145	31	53
250	10	60	87	49	—	132	28	52
300	8	58	83	47	—	119	23	50
350	6	53	75	43	—	110	20	49

Wollte man etwas Näheres über den Effekt im transversalen Felde erfahren, so mußte man für die Untersuchung eine Wismutprobe wählen, die außerhalb des Feldes keine Nachwirkung zeigte, damit die Störung durch diese ausgeschaltet blieb. Zunächst ließ sich die Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes leicht feststellen. Sie ist zu ersehen aus Tab. 19. Während der Betrag der zurückbleibenden

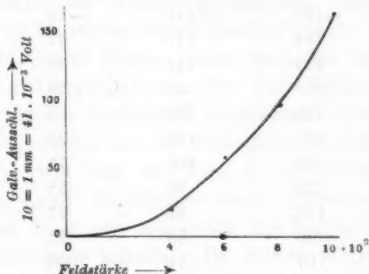


Fig. 12.

elektromotorischen Kraft mit dem Felde wächst, bleibt die Abklingungsgeschwindigkeit dieselbe. Dabei wirken aber schwache Felder verhältnismäßig weniger ein als starke. Graphisch ist die Abhängigkeit der an den Drahtenden verbleibenden Spannungsdifferenz vom Magnetfeld durch Fig. 12 veranschaulicht.

Um den Einfluß der Stärke des eingepprägten Stromes auf den Effekt im transversalen Feld kennen zu lernen, wurde ein aus Pulver gepreßtes Wismutdrahtstück mit verschieden starkem Strome beschickt, was durch Veränderung der Anzahl der stromliefernden Akkumulatoren leicht ausgeführt werden konnte. Man fand hier die Abklingungskurven der Tab. 21.

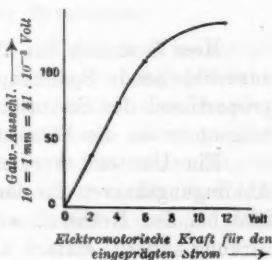


Fig. 13.

Tabelle 21.

Verschiebung des Kontaktes I in Trommelteilen	Galvanometeraussschläge bei einer elektro- motorischen Kraft für den eingepprägten Strom von			
	12 Volt	6 Volt	4 Volt	2 Volt
0	Stromausschalten			
20	-138	-110	-78	-39
30	132	110	77	38
40	132	113	76	38
50	130	108	75	37
60	128	107	74	36
80	127	103	72	36
100	124	101	71	35
130	122	98	68	34
180	117	92	67	32
230	110	88	62	31
280	107	84	60	30
380	98	77	52	28
480	84	65	43	22
680	74	54	38	19
880	60	43	30	16
1080	40	28	21	12
1580	30	18	13	—

Widerstand des Wismutdrahtes 2,1 Ohm. Feldstärke 10000 Gauss.

Hier fand sich bei überall gleich rascher Abklingung die zurückbleibende Spannungsdifferenz bei niederen Stromstärken proportional der Stromstärke, bei stärkeren Strömen wuchs sie langsamer als die Stromstärke (vgl. Fig. 13).

Ein Umstand verdient noch besondere Beachtung. Die Abklingungskurven für den Effekt im transversalen Magnetfelde sind bei den Drähten, wo außerhalb des Feldes keine Nachwirkung auftritt, einfach abfallende Kurven ohne ein Maximum. Man muß also das Entstehen des Maximums der Übereinanderlagerung der beiden Effekte, des außerhalb des Feldes und des im transversalen Felde bestehenden, zuschreiben. Das Auftreten des Maximums bietet also den Beweis dafür, daß auch im transversalen Magnetfeld der außerhalb des Feldes gefundene Effekt weiterbesteht. Zieht man nun diesen letzten

Effekt von der im Magnetfeld beobachteten Kurve ab, so muß der Effekt im transversalen Feld allein übrig bleiben, man müßte also nach den obigen Erfahrungen eine einfache Abklingungskurve erhalten.

Versucht man nun aber, diese Trennung der beiden Effekte an einigen der aufgenommenen Kurven auszuführen, so ergibt sich, daß das Maximum noch nicht verschwindet, wenn man den außerhalb des Feldes gefundenen Betrag der zurückbleibenden elektromotorischen Kraft abzieht. Man erhält erst eine nur abfallende Kurve, wenn man die in Anrechnung zu bringende Abklingungskurve für den Effekt im Feld 0 in einem bestimmten Verhältnis vergrößert. Der Maßstab dieser Vergrößerung wächst mit der Feldstärke, so daß bei 10000 Gauss ungefähr $\frac{2}{3}$ von der im Feld 0 zurückbleibenden elektromotorischen Kraft abzuziehen sind. Demnach wird auch im transversalen Feld der außerhalb des Feldes bestehende Effekt verstärkt und zwar ungefähr im selben Maße, wie im Felde, dessen Kraftlinien parallel der Stromrichtung laufen.

Das Verhalten des Wismutdrahtes im Magnetfeld läßt sich kurz so beschreiben: Der außerhalb des Magnetfeldes bestehende Effekt wird im Felde verstärkt. Außerdem tritt im transversalen Felde ein Effekt von entgegengesetztem Vorzeichen und kleinerer Abklingungsgeschwindigkeit hinzu.

9. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Versuche haben uns gezeigt, daß wir am Wismutdraht zwei voneinander verschiedene vom Strom hervorbrachte Effekte beobachten können, einen ersten, welcher sowohl außerhalb wie innerhalb des Feldes besteht, und einen zweiten, welcher sich über den ebengenannten im transversalen Magnetfeld lagert. Auf den letzteren wollen wir nicht näher eingehen; nur der erstgenannte Effekt soll hier ins Auge gefaßt werden.

Dieser äußert sich nun darin, daß er bei Stromanstieg eine scheinbare Widerstandsverkleinerung im Wismutdraht hervorruft, beim Verschwinden des Stromes aber eine elektromotorische Kraft im Draht zurückbleiben läßt. Für diese elektrische Nachwirkung ergaben sich nun die Gesetze, die in einer Übersicht noch einmal zusammengestellt sein mögen:

Nach dem Stromdurchgang bleibt am Wismutdraht eine rasch abklingende elektromotorische Kraft zurück. Sie hat dasselbe Vorzeichen wie der während des Stromfließens im Draht bestehende Spannungsabfall.

Die Geschwindigkeit des Stromabfalles hat keinen Einfluß auf die elektrische Nachwirkung.

Ein zwischen Stromausschalten und Messung liegender Kurzschluß ist ohne Einfluß auf die beobachtete Nachwirkung.

Nach dem Kurzschluß steigt die Spannung augenblicklich auf ihren Endwert an.

Die Stärke der zurückbleibenden elektromotorischen Kraft ist an demselben Drahtstück proportional der Stärke des eingepprägten Stromes und beträgt bis 1 Proz. der angelegten Spannung.

An Drähten mit stärker ausgeprägt kristallischer Struktur ist der Effekt größer. Aus feinem Wismutpulver hergestellter Draht und flüssiges Wismut zeigen den Effekt nicht.

Auch wenn im Draht die Kristallachsen überall in derselben Richtung verlaufen, tritt der Effekt auf, doch wurde bei Stromdurchgang parallel den Hauptspaltflächen der Effekt verhältnismäßig klein gefunden.

Pressung des Metalles vermindert die zurückbleibende elektromotorische Kraft.

Die zurückbleibende Spannungsdifferenz nimmt mit sinkender Temperatur ab, bei hohen Temperaturen langsamer, bei tieferen rascher.

Das magnetische Feld verstärkt die zurückbleibende elektromotorische Kraft in allen Lagen des Drahtes zur Kraftlinienrichtung.

Die *Abklingungskurve* hat nicht die Gestalt einer e^{-Kx} -Kurve, denn die Abklingungsgeschwindigkeit, gemessen durch das Verhältnis zweier in bestimmten Zeitintervallen aufeinanderfolgender Ordinaten, nimmt bei derselben Abklingungskurve mit der Zeit ab.

Durch verschiedene Stromstärke wird nur der Maßstab der Ordinaten der Kurve, nicht ihre Form geändert.

Bei stärker kristallisch ausgebildetem Wismut klingt der Effekt weit langsamer ab als bei Draht aus kleinen Kristalltrümmern.

Durch den Einfluß der Temperatur wird fast nur der Maßstab, die Form der Kurve nur sehr wenig verändert. Bei höheren Temperaturen klingt der Effekt ein wenig langsamer ab als bei tieferen.

In der Dissertation ist versucht worden, ein Bild der Entstehung des Effektes aufzubauen. Hier kann aber nicht näher darauf eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß manches darauf hinzuweisen scheint, daß der beobachtete Effekt seinen Sitz in Schichten geringer Dichte und Leitfähigkeit hat, welche in Richtung der Spaltflächen in das Metall eingesprengt sind.

Die Versuche zu vorliegender Arbeit sind im theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Es ist mir eine gern erfüllte Pflicht, dem Direktor des Institutes, Hrn. Prof. Dr. Th. Des Coudres, von welchem ich auch die Anregung zu dieser Arbeit erhielt, für das rege Interesse zu danken, mit dem er die Arbeit gefördert hat, insbesondere auch für die Liebenswürdigkeit, mit der er die erforderlichen Apparate und sonstigen Hilfsmittel mir zur Verfügung gestellt hat.

(Eingegangen 16. Februar 1910.)

**5. Besonderes und Allgemeines zur Weltätherfrage;
eine Erwiderung
auf einen Artikel von Hrn. V. Bjerknes;
von Hans Witte.**

Hr. V. Bjerknes¹⁾ lehnt im zweiten Hefte dieser Annalen einige Einwände ab, die ich gegen gewisse Gedankengänge in einer seiner theoretischen Arbeiten²⁾ und in seinem Buche „Die Kraftfelder“³⁾ erhoben habe.⁴⁾ Ferner wendet er sich in kritischen Betrachtungen dagegen, daß jetzt „in vollem Ernst“ und „so allgemein“ von einem „elektromagnetischen Weltbilde“ gesprochen werde.

Ich glaube nachweisen zu können, daß Hrn. Bjerknes' Ablehnung meiner Einwände größtenteils auf einer Auffassung meiner Gedankengänge beruht, die sich nicht mit dem deckt, was ich habe sagen wollen. Aus diesem Grunde gehe ich im folgenden noch einmal genau auf alle strittigen Einzelheiten ein. Nebenher werde ich mir erlauben, auch über die von Hrn. Bjerknes geäußerten allgemeineren kritischen Betrachtungen einige Worte anzufügen. Nicht allerdings, weil ich mich für den berufenen Verteidiger der in jener Richtung geleisteten Erfolge hielte; sondern nur auf Grund der Tatsache, daß Hrn. Bjerknes' Warnungen eben zu einem Teile an Schlußfolgerungen anknüpfen, die ich selber früher gezogen habe.

§ 1. Einteilung. Zwei Irrtümer.

Um alle weiteren Mißverständnisse auszuschließen, schicke ich die genaue Einteilung der folgenden Besprechung voraus

1) V. Bjerknes, Ann. d. Phys. 31. p. 312—324. 1910.

2) V. Bjerknes, Versuch einer mechanischen Deutung der Maxwell'schen Gleichungen. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 4. Nr. 3. 1907.

3) V. Bjerknes, Die Kraftfelder (Die Wissenschaft, Heft 28). Braunschweig, Vieweg 1909.

4) H. Witte, Ann. d. Phys. 30. p. 337—348. 1909.

und erledige gleichzeitig zwei Irrtümer, die auf seiten des Hrn. Bjerknes über die *Richtung* meiner Ausführungen bestehen. Es ist nötig, diese beiden Irrtümer vorweg zu erledigen, weil ein Urteil über die Richtigkeit eines Beweises nur dann möglich ist, wenn beide Teile klar sehen, was eigentlich bewiesen werden soll.

Die Einteilung ist die folgende:

§ 2 handelt einleitend von der besonderen und allgemeinen Bedeutung der Bjerknesschen hydrodynamischen Arbeiten und stellt nochmals das Problem fest, das meinem ersten Artikel vorlag. In dem Bjerknesschen Gegenartikel entsprechen diesem § 2 verschiedene Ausführungen, die über alle vier Abschnitte I—IV des Gegenartikels verstreut sind.

§ 3 bezieht sich auf ein *allgemeines* Argument, das ich nebenher gegen die Bjerknessche Analogie geltend gemacht habe mit Rücksicht darauf, daß sie auf ähnlichen Voraussetzungen wie die Lord Kelvinsche Theorie des quasirigidem Äthers aufgebaut ist. Mein erster Artikel weist in sieben Zeilen, nämlich p. 347, Zeile 3 v. u. bis p. 348, Zeile 4 v. o., sowie der dazu gehörenden Fußnote „l. c. p. 90 ff.“ auf dies Argument hin. Im Gegenartikel des Hrn. Bjerknes verfolgt der Abschnitt I den Zweck, dieses allgemeine Argument zu widerlegen.

§ 4 und § 5 betreffen zwei *spezielle* Bedenken, die in meinem ersten Artikel auf p. 338—339 und p. 339—346 eingehend erörtert worden sind.

Das erste spezielle Bedenken (§ 4) richtet sich gegen die Notwendigkeit, die in der hydrodynamischen Analogie auftretenden „inversen“ Kräfte nachträglich umzukehren, damit sie dasselbe Vorzeichen erhalten wie die wirklichen Kräfte im elektrischen und magnetischen Felde. Im Gegenartikel des Hrn. Bjerknes handelt davon der letzte Absatz von Abschnitt III, also p. 321, Zeile 11—21. In dem Bjerknesschen Buche „Die Kraftfelder“ tritt diese Notwendigkeit besonders im ersten Teile hervor, ich werde deshalb bei diesem Einwand gelegentlich kurz von „Bedenken gegen den ersten Teil des Bjerknesschen Buches“ sprechen.

Das zweite spezielle Bedenken (§ 5) hat mit der Notwendigkeit, die Kräfte nachher noch umzukehren, gar nichts

zu tun. Es gilt den inversen Kräften selber, nämlich dem bereits in dem Aufsätze vom Jahre 1907 hervortretenden Versuche, eine theoretische Herleitung für das Auftreten solcher inversen Kräfte bei allgemeineren hydrodynamischen Vorgängen zu geben. Im Bjerknesschen Gegenartikel ist dafür heranzuziehen der ganze Abschnitt III, ausgenommen den vorhin genannten letzten Absatz auf p. 321 sowie den Exkurs auf p. 320, Zeile 1—11. In den „Kraftfeldern“ füllt die bezeichnete theoretische Deduktion wesentlich die zweite Hälfte aus, ich werde deshalb die Einwände gegen dieselbe auch kurz „Bedenken gegen den zweiten Teil des Buches“ nennen.

§ 6 schließlich bespricht in Kürze:

1. Hrn. Bjerknes' Argumente zugunsten der mechanischen Theorien der Elektrodynamik (Gegenartikel Abschnitt IV),

2. die allgemeinen Bedenken des Hrn. Bjerknes gegen die Tragweite meiner Untersuchungen (Abschnitt II des Gegenartikels),

3. Hrn. Bjerknes' kritische Bemerkungen über das allgemeine Reden von einem elektromagnetischen Weltbilde (Gegenartikel Abschnitt III, p. 320, Zeile 1—11). — — —

Nun zu den beiden Irrtümern über die *Richtung* der Ausführungen in meinem ersten Artikel.

Die beiden Irrtümer betreffen die Beweise zu zweien von den drei Bedenken, die ich in jenem Artikel erhoben habe und die heute in §§ 3, 4 und 5 nochmals zur Sprache kommen sollen. Es handelt sich natürlich um diejenigen beiden von den drei Einwänden, bei denen allein ein Beweis in Betracht kommt, also die von § 3 und § 5; der Einwand des § 4 beruhte ja von vornherein nicht auf einem Beweise, sondern nur auf der Feststellung von gewissen bemerkenswerten Schwierigkeiten.

Was zunächst den Beweis für den Einwand des heutigen § 3 anlangt, so ist der Irrtum wohl dadurch entstanden, daß ich in dem ersten Aufsätze den Beweis selber nicht angeführt, sondern nur in der erwähnten Fußnote „l. c. p. 90 ff.“ auf ihn hingewiesen habe. Die Fußnote hat in der Abkürzung „p. 90 ff.“ vielleicht eine gewisse Unklarheit enthalten. Hr. Bjerknes hat geschlossen, es sei eine auf p. 131 meines

Buch
tismu
aber
p. 90
Dreh

§ 3
tismu

allge
Hr. B
ankn
Über
eine
das
Sie
atom
mein
nur

verw
wand
ständ

Witt
lung
aufge
die e
sätze
Art I
ständ

ment
„Die
Elekt

mecha
An

Buches¹⁾, Zeile 14 ff. stehende Betrachtung über *wahren Magnetismus* gemeint. Der Beweis, um den es sich handelt, beginnt aber nicht erst auf p. 131, sondern eben auf der zitierten p. 90 und bezieht sich auf ganz etwas anderes, nämlich auf *Drehungen in einem Kontinuum*.

Dieser Beweis ist also für die heutige Besprechung in § 3 zugrunde zu legen, die Betrachtung über *wahren Magnetismus* hat mit dem Einwande nicht das geringste zu tun.

Übrigens will ich gleich hier anmerken, daß auch die allgemeine Polemik gegen meine „Unmöglichkeitbeweise“, die Hr. Bjerknes an jene Betrachtung über *wahren Magnetismus* anknüpft, hinfällig sein dürfte (vgl. unten § 6). Denn jene Überlegung nahm im Rahmen meines Buches ausdrücklich eine Ausnahmestellung ein, sie konnte völlig fehlen, ohne daß das Endergebnis davon im geringsten berührt worden wäre. Sie bezog sich nämlich auf ein von mir angenommenes atomistisches Äthermodell, meine Endergebnisse dagegen, d. h. meine allgemeinen „Unmöglichkeitbeweise“ betreffen immer nur einen als kontinuierlich vorausgesetzten Weltäther. —

Bei dem Einwande des heutigen § 5 liegt die Sache etwas verwickelter. Hr. Bjerknes hat mir bezüglich dieses Einwandes in seinem Gegenartikel (p. 321) explizite ein vollständiges Mißverstehen zugeschrieben.

„Es ist deshalb ein totales Mißverständnis, wenn Hr. Witte die von ihm wiedergegebenen und kritisierten Entwicklungen als Versuch eines Beweises der Umkehrung der Kräfte aufgefaßt hat. Es scheint mir, daß die Vorzeichen der Formeln, die er in meinem Buche gefunden und selbst in seinem Aufsatze richtig wiedergegeben hat, jedem Mißverständnis dieser Art hätten vorbeugen sollen.“

Auf meiner Seite liegt aber auch hier kein Mißverständnis vor.

Es handelt sich um folgendes: Der erste, von den Experimenten mit pulsierenden Kugeln ausgehende Teil des Buches „Die Kraftfelder“ führt bekanntlich zu einer Analogie für die Elektrostatik, die in allem stimmt, ausgenommen nur das

1) H. Witte, Über den gegenwärtigen Stand der Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen, Berlin 1906.

Vorzeichen der auf eine Ladung wirkenden Kraft. Sie liefert nämlich überall genau die „inverse“ Kraft, d. h. wo in der Elektrostatik die Kraft $+ \mathfrak{A}$ steht, ergibt die Analogie die Kraft $- \mathfrak{A}$. Der zweite, theoretische Teil des Buches sieht im weiteren Verlaufe von den Pulsationsvorgängen ganz ab, betrachtet eine schon von Lord Kelvin aufgestellte hydrodynamische Analogie (quasirigider Äther) und sucht an ihrer Hand zu beweisen, daß man auch auf diesem theoretischen Wege zu einer gewissen Teilresultierenden \mathfrak{R}_m der Spannungen X_x, X_y, X_z, Y_x usw. gelangt, welche mit der obigen „inversen“ Kraft $- \mathfrak{A}$ genau identisch ist, und zwar nicht nur für elektrostatische, sondern für alle beliebigen elektrodynamischen Erscheinungen. Der „Kernpunkt“ ist dabei, daß ein Spannungssystem X_x, X_y, X_z, Y_x usw. aufgestellt wird, welches die gemeinsame Ursache ist:

1. der Feldbildung (d. h. also eben bei Bewegungsvorgängen der Beschleunigung, wie immer),
2. aber auch einer gewissen mechanischen Kraft \mathfrak{R}_m (hier $- \mathfrak{A}$).

Nun soll ich, Hrn. Bjerknes zufolge, da „dieser Kernpunkt der Theorie . . . schwer zum ersten Male zu erfassen ist“, die Absicht dieses zweiten theoretischen Teiles des Buches „total mißverstanden“ haben. Ich soll geglaubt haben, dieser Teil wolle ganz etwas anderes, nämlich den theoretischen Unterbau für einen „Umkehrungsmechanismus“ geben, d. h. für einen Mechanismus, der die bei den pulsierenden Kugeln inversen Kräfte ($- \mathfrak{A}$) des Weltäthers dermaßen umkehrt, daß in ihrer Wirkung auf die eingebettete Materie das richtige (der Elektrostatik entsprechende) Vorzeichen $+$ herauskommt.

Demgegenüber gestatte ich mir darauf hinzuweisen, daß ein Nichtverstehen des erwähnten „Kernpunktes“ mir aus einem sehr einfachen Grunde ganz unmöglich sein mußte. Denn ein derartiges Spannungssystem X_x, X_y, X_z, Y_x usw., das die gemeinschaftliche Ursache ist 1. der Feldbildung, 2. einer gewissen mechanischen Kraft \mathfrak{R}_m , hatte ich selber unabhängig bereits im Jahre 1906 aufgestellt. Es findet sich auf p. 86 meines Buches „Mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen“ und ist ebenda auf p. 86—90 bezüglich aller

Einzelheiten der beiden wesensverschiedenen Wirkungen eingehend diskutiert worden.

Schon daraus geht hervor, daß ich die Absicht des Bjerknesschen theoretischen Artikels vom Jahre 1907 sowie des zweiten, theoretischen Teiles des Buches vom Jahre 1909 gar nicht anders als vollkommen im Sinne des Verfassers verstehen konnte. Der Einwand gegen die theoretische Deduktion, der in meinem ersten Aufsatz auf p. 339—346 enthalten ist und der heute in § 5 erneut zur Sprache kommen soll, enthielt eben nichts weiter als die Behauptung:

Eben diese Absicht des Hrn. Bjerknes (d. h. also die inverse Kraft $- \mathfrak{A}$ als eine Teilresultante der inneren Spannungen X_x, X_y, X_z, Y_x usw. aufzubauen) scheint mir mit den von Hrn. Bjerknes gegebenen Werten der Spannungen X_x, X_y, X_z, Y_x usw. nicht gelungen und scheint mir weiterhin überhaupt gar nicht durchführbar zu sein.

In diesem Sinne war und ist also mein Gedankengang auf p. 339—346 des ersten Aufsatzes zu beurteilen.

Nachdem der Irrtum richtiggestellt ist, würde eigentlich dieser Hinweis auf p. 339—346 des vorigen Artikels genügen, und das für § 5 des heutigen Aufsatzes vorgesehene nochmalige Eingehen auf die Sache selber kaum nötig sein. Wenn ich letzteres trotzdem tue, so geschieht das lediglich deshalb, weil eben Hr. Bjerknes aus jenen Ausführungen etwas anderes herausgelesen hat und weil seine abweichende Auffassung vielleicht dadurch begünstigt worden ist, daß ich mir erlaubt hatte, einige mir zweckmäßig erscheinende Abkürzungen einzuführen („Ätheromotorische Kraft“ für die nur den Äther angreifende inverse Kraft $- \mathfrak{A}$ im Gegensatz zu der eigentlichen ponderomotorischen Kraft $+ \mathfrak{A}$).

§ 2. Allgemeines über die Bjerknesschen Arbeiten. Die Problemstellung.

Ich beginne mit der ausdrücklichen Feststellung, daß mir nichts ferner gelegen hat, als die hohe Bedeutung der Untersuchungen von C. A. und V. Bjerknes über pulsierende Kugeln sowie der weiteren sich daranschließenden Bjerknesschen Arbeiten leugnen zu wollen. Soviel ich sehe, habe ich das auch in meinem ersten Aufsätze, wie ebenfalls in meiner

Besprechung in den Beiblättern zu diesen Annalen deutlich zum Ausdruck gebracht. Und insbesondere habe ich beide Male ausdrücklich betont, daß ich die Analogie zu den elektrischen Erscheinungen überraschend und hochinteressant finde. Solange in der Analogie eben nur die Analogie gesehen wurde, konnte von einem Bedenken keine Rede sein.

Ein wesentlich neues Moment trat aber hinzu, als im Jahre 1907 Hr. V. Bjerknes' theoretische Arbeit mit dem ausdrücklichen Titel „Versuch einer *mechanischen Deutung* der Maxwellschen Gleichungen“ erschien; als also in den Vorgängen nicht nur eine höchst merkwürdige Analogie erblickt werden sollte, sondern gewisse Ansätze zu einer wirklichen mechanischen Erklärung.

Es war nun gerade ein Jahr vorher der Nachweis gelungen¹⁾, daß es im allgemeinen um die mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen entfernt nicht so günstig bestellt war, wie man auf Grund der ungemein vielen vorhandenen Ansätze zu mechanischen Erklärungsversuchen hie und da wohl noch geglaubt hatte. Und einige Zeit später kam der weitere Nachweis hinzu, daß auf Grund des gegenwärtigen Standes des Wissens — dargestellt durch die Maxwell-Lorentzsche Theorie in der einfachsten Form, vgl. unten § 6 — eine mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen unbedingt ausgeschlossen ist, solange man an der (bisher durchweg zugrunde gelegten und in der Tat nächstliegenden) Annahme festhält, der reine Weltäther, d. h. der Äther außerhalb der ponderablen Materie und der Elektronen, sei ein Kontinuum.²⁾

Infolgedessen drängte sich nach dem Erscheinen der genannten theoretischen Arbeit „Versuch einer mechanischen Deutung der Maxwellschen Gleichungen“ und noch mehr nach der Veröffentlichung der zusammenfassenden Monographie

1) H. Witte, Über den gegenwärtigen Stand usw., Berlin 1906.

2) H. Witte, Weitere Untersuchungen über die Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen unter der Annahme eines kontinuierlichen Weltäthers. Ann. d. Phys. 26. p. 235—311, 1908. — Die Frage, ob die physikalisch gänzlich unbegründete Annahme eines diskontinuierlichen Aufbaues des reinen Äthers mehr leisten könnte, war in dieser Untersuchung ausdrücklich offen gelassen worden.

„Die I
die hi
Ergeb
um so
Bjerk
mente
unter
züber
verleit
Ziele
leicht
Bjerk
irrig e
imstan
V
der T
wähnt
in me
wand

I
Magn
in ein
Der C
I
Deut
samm
die G
elektr
reiner
1.

2.

„Die Kraftfelder“ das Bedürfnis auf, festzustellen, inwieweit die hier geäußerten neuen Gedanken mit jenen allgemeinen Ergebnissen verträglich wären. Und diese Feststellung war um so notwendiger, als die Bjerknessschen Versuche — Hr. Bjerknæs braucht das Wort selber und jeder, der die Experimente auch nur zum Teil nachgemacht hat, wird das gern unterschreiben — eine gewisse „bezaubernde“ Wirkung auszuüben imstande sind, die zum wenigsten zu der Anschauung verleiten könnte, als ob gerade diese Theorie dem gesuchten Ziele ganz besonders nahe käme, ja die darüber hinaus vielleicht sogar den Glauben zu erwecken vermöchte, daß die Bjerknesssche Analogie, jene allgemeineren Ergebnisse als irrig erweisend, die mechanische Erklärung wirklich zu leisten imstande sei.

Wie erwartet, zeigten sich bei eingehender Prüfung in der Tat Bedenken. Sie verdichteten sich zu den drei erwähnten Einwänden. Ich nehme nun zunächst den allgemeinen, in meinem ersten Aufsätze nicht eingehend besprochenen Einwand mit dem folgenden Paragraphen wieder auf.

§ 3. Der allgemeine Einwand.

Daß dieser Einwand mit der Frage nach dem wahren Magnetismus gar nichts zu tun hat, sondern sich auf Drehungen in einem Kontinuum bezieht, ist in § 1 festgestellt worden. Der Gedankengang des Beweises¹⁾ ist kurz der folgende.

Die Bjerknesssche Analogie gehört zum Typus der Deutungsversuche, die ich als Lord Kelvinsche Gruppe zusammengefaßt habe. Bei allen Theorien dieses Typus sind die Grundvoraussetzungen über die mechanische Deutung der elektrischen und der magnetischen Feldstärke \mathcal{E} und \mathcal{H} im reinen Äther:

1. \mathcal{E} wird der Äthergeschwindigkeit q proportional gesetzt,
2. \mathcal{H} soll einer Funktion der Zustandsgrößen proportional sein, die mathematisch durch das Auftreten des Zeichens curl charakterisiert ist, nämlich, wenn q die Verschiebung,

1) Über den gegenwärtigen Stand usw., p. 90 ff.

$\dot{q} = dq/dt = \partial q/\partial t + \dot{q} \cdot \text{grad } q$ die Geschwindigkeit bezeichnet, je nach den weiteren speziellen Annahmen entweder

$$\text{I. } \text{curl } q = \text{curl} \int dt \cdot \dot{q},$$

oder

$$\text{II. } \int dt \cdot \text{curl } \dot{q},$$

oder endlich

$$\text{III. } \int \partial t \cdot \text{curl } \dot{q}.$$

Dabei bedeuten gerade d substantielle Differentiationen und Integrationen, runde ∂ lokale, und die ausdrückliche Meinung ist jedesmal, der gewählte Vektor I, II oder III sei der mathematische Ausdruck für die (doppeltē) *Drehung* u des Volumenelementes.

Nun läßt sich beweisen, daß jede einzelne dieser drei Größen die Bedeutung der Drehung und weiterhin überhaupt einen mechanischen Sinn nur solange besitzt, wie die Verschiebungen unendlich klein bleiben. Sobald endliche Verschiebungen auftreten, hat jede der drei Größen mit der Drehung nicht das Geringste zu tun und verliert überhaupt jede mechanische Bedeutung als Zustandsgröße. (Besonders einfach läßt sich diese Tatsache übrigens an dem Beispiel solcher Bewegungen übersehen, die man auf Grund einer bekannten v. Helmholtzschen Arbeit wirbelfreie nennt.¹⁾)

Bei jeder einzelnen der drei verschiedenen Möglichkeiten I, II und III bekommt man nun, ganz unabhängig von der speziellen Form der Maxwell'schen Gleichungen, bei den verschiedensten elektromagnetischen Vorgängen nachweisbar endliche Verschiebungen. Mithin verliert die Hypothese der Proportionalität von \oint mit irgend einer der drei curl-Größen ihren mechanischen Sinn, und damit sind alle Theorien der Art erledigt. Überdies gilt, da die magnetische Energie in allen drei Fällen potentielle Energie des Äthers sein soll, dasselbe auch für die potentielle Ätherenergie; und wenn die potentielle Energie des Äthers keinen mechanischen Sinn be-

1) Über den gegenwärtigen Stand usw., p. 98 ff.; vgl. auch H. Witte, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 8. p. 497—510. 1906; Physik. Zeitschr. 7. p. 779—785. 1906.

sitzt, ist die betreffende Äthertheorie auch aus diesem Grunde unhaltbar.

Hr. Bjerknes benutzt 1907 die erste, 1909 die zweite der drei Identifikationen I—III, die unvermeidliche Schlußfolgerung ergibt sich also sofort.

Wenn ich trotzdem dieses Argument in meinem ersten Aufsatz nur ganz nebenher am Schlusse erwähnt habe, dagegen ausführlich auf die beiden speziellen Bedenken eingegangen bin, so ist das lediglich ein erneuter Beweis für die hohe Bedeutung, die ich den Bjerknesschen Arbeiten beimesse.

§ 4. Der erste spezielle Einwand.

Mein erster spezieller Einwand bezog sich auf diejenige Bedingung, die vorweg erfüllt werden muß, wenn überhaupt daran gedacht werden soll, in der Analogie Ansätze zu einer mechanischen Erklärung zu sehen; nämlich auf die besonders im ersten Teile des Buches hervortretende Notwendigkeit, einen Umkehrungsmechanismus zu ersinnen, der den bei den pulsierenden Körpern vorhandenen inversen Kräften — \mathfrak{A} in ihrer Wirkung auf die in den Weltäther eingebettete ponderable Materie zu dem richtigen (d. h. der Elektrostatik entsprechenden) Vorzeichen + verhilft.

Wenn wieder die abkürzenden Ausdrücke ätheromotorische und ponderomotorische Kraft eingeführt werden dürfen, so ist die von Hrn. Bjerknes aufgestellte Hypothese die folgende:

Den pulsierenden Körpern, wie sie in den hydrodynamischen Experimenten zu sehen sind, entspricht bei der Elektrostatik die in den Äther eingebettete ponderable Materie nur insoweit, als sie natürlich als Ursache der Ätherbewegungen anzusehen ist. D. h. sie teilt erstens ihre Pulsationen dem Äther in ihrem Inneren (in den Zwischenräumen der Moleküle usw.) mit und versetzt zweitens direkt oder indirekt dann natürlich auch den übrigen Äther außerhalb in die bekannten oszillierenden Bewegungen. Kurz gesagt, die ponderable Materie erzeugt das gesamte Feld. Das Feld selber aber greift nun mit den bei den hydrodynamischen Experimenten ja zweifellos vorhandenen und dort „ponderomotorisch“ wirkenden inversen Kräften — \mathfrak{A} bei der Elektrostatik durchaus nicht die im Äther

befindliche ponderable Materie an, sondern nur die am selben Orte, zwischen den Molekülen usw., vorhandenen pulsierenden Weltätherquanten. Die inverse Kraft $-A$ hat also nur eine „ätheromotorische“ Wirkung und aus diesem Grunde wird sie gar nicht bemerkt, denn wahrnehmen können wir bis jetzt immer nur ponderomotorische Wirkungen. Die sinnlich wahrnehmbaren ponderomotorischen Wirkungen bekommen nun das richtige Vorzeichen $+$, wenn man sich vorstellt, daß die von der nicht wahrnehmbaren ätheromotorischen Wirkung $-A$ betroffenen pulsierenden Äthertheilchen ihrerseits auf das eingebettete „molekulare Gerüst“ der Materie vermöge eines „Umkehrungsmechanismus“ eine „Reflexwirkung“ ausüben, d. h. eben die gerade entgegengesetzte Wirkung $+A$. Gefunden ist ein solcher Umkehrungsmechanismus noch nicht. —

Bei meinem Bedenken handelt es sich nun *nicht* um einen *Beweis*. Ich habe nur einem Eindrucke vorbeugen wollen, dem ein mit den sonstigen Ansätzen zu mechanischen Erklärungsversuchen vielleicht nicht durchweg vertrauter Leser unter dem zugegebenen Zauber der Bjerknesschen Versuche nicht leicht entgehen kann: nämlich dem Eindrucke, als ob die Bjerknessche, auf die pulsierenden Kugeln gegründete Theorie den elektromagnetischen Vorgängen etwa besonders näher käme als andere Bilder.

Demgegenüber wollte ich zweierlei zum Ausdruck bringen:

1. Solange man den gesuchten Umkehrungsmechanismus nicht gefunden hat, besteht kein Grund, in einer Analogie, die überall die inversen Kräfte aufweist, einen besonders verheißungsvollen Äthertheorienansatz zu sehen. Denn dieser Analogie erwächst in den inversen Kräften lediglich genau eine Schwierigkeit mehr als den vielen anderen Theorien, die eben die verkehrten Kräfte nicht haben.

2. Wenn man nun aber auf die Suche geht nach einem solchen Umkehrungsmechanismus, dann zeigt sich erst recht, wie groß die Schwierigkeit ist. Um sie abzuschätzen, braucht man nur ein beliebiges Beispiel aus der Erfahrung herauszugreifen. Man wende etwa auf ein in Wasser befindliches Korkkugélchen die Stevinsche Überlegung an. In einem mit Wasser gefüllten, ruhenden, nur der Schwerkraft unterworfenen Gefäße denke man sich zunächst eine Wasserkugel von der

Größe
ein r
einem
Gewi
diesel
selber
bestin
würde
fordern
kehru
Auftr
wand
von
Eine
für d
an, i
nismu
stellt
schon
ist es
bei d
unfeh
zogen
den
unge

führt
diese
aber
spezi
— d
falls

Bede
Deut
Teile
Kel

Größe eines Kubikzentimeters abgegrenzt, dann wirkt auf sie ein nach oben gerichteter Auftrieb, der dem Gewichte von einem Gramm entspricht und durch das entgegengesetzt gleiche Gewicht der Kugel kompensiert wird. Darauf bringe man an dieselbe Stelle eine Korkkugel von derselben Größe und dem vorher anderweitig bestimmten Gewichte von etwa $\frac{1}{4}$ g. Dann würde die Bjerknessche Annahme erfordern, daß an der Grenzfläche ein Umkehrungsmechanismus tätig ist, der den Auftrieb von einem Gramm in die entgegengesetzte Kraft verwandelt und das Korkkugelchen mit einer einem Gewichte von $\frac{5}{4}$ g entsprechenden Kraft zu Boden sinken macht. — Eine für den vorliegenden Zweck hinreichende untere Grenze für die Schwierigkeit gibt überdies Hr. Bjerknes jetzt selbst an, indem er den noch nicht gefundenen Umkehrungsmechanismus mit dem Einschalten eines *Zahnrades* auf eine Linie stellt (p. 321). Wir kommen bei der Bjerknesschen Theorie schon an dieser Stelle in die Region des Zahnrades — das ist es gerade, was ich sagen wollte; des Zahnrades, welches bei den anderen Theorien freilich später, aber am Schlusse unfehlbar in irgend einer Gestalt (Ätheratome) zu Hilfe gezogen werden muß als letztes, das Versagen der nächstliegenden Annahmen deutlich zeigendes, im übrigen aber durchaus ungewisses und wenig Vertrauen erweckendes Rettungsmittel.



Nochmals: einen *Beweis* gegen die Möglichkeit einer Durchführbarkeit des Bjerknesschen Deutungsversuches enthält dieser *erste* spezielle Einwand selbstverständlich *nicht*. Wohl aber dürfte er für die jetzt folgende Beweisführung des zweiten speziellen Einwandes eine, wenn auch keineswegs notwendige — der zweite Einwand ist durchaus selbständig — doch jedenfalls physikalisch interessante Ergänzung bilden.

§ 5. Der zweite spezielle Einwand.

Wie in § 1 festgestellt, bezieht sich das zweite spezielle Bedenken auf das in der Arbeit „Versuch einer mechanischen Deutung der Maxwellschen Gleichungen“ sowie im zweiten Teile der „Kraftfelder“ betrachtete Medium, das mit Lord Kelvins quasirigidem Äther sehr nahe verwandt ist und das

eine höchst bemerkenswerte mechanische Eigenschaft besitzen soll. Eine Eigenschaft, die, wenn sie wirklich vorhanden wäre, zweifellos eine gewisse Stütze für den Glauben liefern würde, daß ein *inverser* Zusammenhang zwischen Elektro- und Hydrodynamik nicht nur bei einzelnen Vorgängen vorhanden sei, sondern *grundsätzlich* in dem Wesen beider Erscheinungsgruppen begründet liege.

Das Medium (Äther) soll nämlich gemäß der Absicht von Hrn. Bjerknes im allgemeinsten Falle überall eine resultierende mechanische (ätheromotorische) Kraft ausüben, die nach Größe und Richtung dadurch definiert ist, daß sie der Kraft $+ \mathfrak{A}$, welche die ponderablen Körper in den allgemeinsten entsprechenden elektromagnetischen (statischen und auch dynamischen) Feldern erleiden, Glied für Glied genau entgegengesetzt gleich sein soll. Die bezeichnete Kraft $+ \mathfrak{A}$ heißt bekanntlich

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} + \mathfrak{A} = + \frac{1}{4\pi} \cdot \mathfrak{E} \cdot \text{div} (\varepsilon \cdot \mathfrak{E}) \\ - \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \cdot \text{grad} \varepsilon - \frac{1}{4\pi} \cdot [\text{curl} \mathfrak{E}, \varepsilon \mathfrak{E}] \\ + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{H}^2 \cdot \text{grad} \mu - \frac{1}{4\pi} \cdot [\text{curl} \mathfrak{H}, \mu \mathfrak{H}] \end{array} \right\} \end{array} \right\},$$

wenn in gewohnter Weise \mathfrak{E} und \mathfrak{H} die elektrische bzw. magnetische Feldstärke, ε die Dielektrizitätskonstante und μ die magnetische Permeabilität bedeutet. Mithin soll die gewünschte Inverskraft des Mediums lauten:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} - \mathfrak{A} = - \frac{1}{4\pi} \cdot \mathfrak{E} \cdot \text{div} (\varepsilon \cdot \mathfrak{E}) \\ + \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \cdot \text{grad} \varepsilon - \frac{1}{4\pi} \cdot [\text{curl} \mathfrak{E}, \varepsilon \mathfrak{E}] \\ + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{H}^2 \cdot \text{grad} \mu - \frac{1}{4\pi} \cdot [\text{curl} \mathfrak{H}, \mu \mathfrak{H}] \end{array} \right\} \end{array} \right\},$$

oder gemäß der Bjerknesschen Analogie durch Äthergeschwindigkeit \dot{q} , Äther-„Drehung“ u und die Ätherkonstanten k (Trägheit pro ccm) und h (Maß für den Widerstand des Äthers gegen Drehungen) ausgedrückt:

$$(3) \quad - \mathfrak{A} = - \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) + \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad} k - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}] \\ + \frac{1}{2} (h u)^2 \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{h} \right) - [\text{curl} h u, u] \end{array} \right\}.$$

Der Kernpunkt ist dabei (vgl. § 1), daß diese Wirkung — \mathfrak{A} natürlich eine Resultante \mathfrak{R}_m der inneren Spannungen X_x, X_y, X_z, Y_x usw. sein soll, die Hr. Bjerknes dem Medium zuschreibt, und die außerdem selbstverständlich noch die Feldbildung bewirken sollen. Die Spannungen lauten, in der Sprache der Analogie, und wieder sogleich abgesehen von einem neben-sächlichen konstanten Normaldruck p_0 :

$$(4) \quad \begin{cases} X_x = -\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - \frac{1}{2}h \cdot u^2 + h \cdot u_x^2, \\ X_y = + h \cdot u_x + h \cdot u_x \cdot u_y, \\ X_z = - h \cdot u_y + h \cdot u_x \cdot u_z; \\ Y_x = - h \cdot u_x + h \cdot u_y \cdot u_x, \\ Y_y = -\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - \frac{1}{2}h \cdot u^2 + h \cdot u_y^2, \\ Y_z = + h \cdot u_x + h \cdot u_y \cdot u_z; \\ Z_x = + h \cdot u_y + h \cdot u_z \cdot u_x, \\ Z_y = - h \cdot u_x + h \cdot u_z \cdot u_y, \\ Z_z = -\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - \frac{1}{2}h \cdot u^2 + h \cdot u_z^2. \end{cases}$$

Alledem gegenüber besagte mein Einwand: Eben diese Absicht des Hrn. Bjerknes (d. h. also die inverse Kraft (2) bzw. (3) als eine Teilresultante der inneren Spannungen X_x, X_y, X_z, Y_x usw. aufzubauen und damit als eine mechanisch notwendige innere Eigenschaft seines Mediums nachzuweisen) scheint mir mit den von Hrn. Bjerknes gegebenen Werten (4) der Spannungen X_x, X_y, X_z, Y_x usw. nicht gelungen und scheint mir weiterhin überhaupt gar nicht durchführbar zu sein.

Um diesmal jedes Mißverständnis auszuschließen, erlaube ich mir jetzt den Beweis in etwas veränderter und scharf disponierter Anordnung zu geben.

Zunächst zerlege ich den Einwand in drei Teilbehauptungen:

I. Das Bjerknes-Kelvinsche Medium, charakterisiert durch das Bjerknessche Spannungssystem (4), besitzt die ihm zugeschriebene höchst bemerkenswerte mechanische Eigenschaft *nicht*. Es liefert *nicht* die gewollte Inverskraft (2) bzw. (3), sondern nur die vier letzten Glieder. Das (inverse) elektrostatische Glied $-(1/4\pi) \cdot \mathfrak{E} \cdot \text{div } \mathfrak{E}$ bzw. $-\dot{q} \cdot \text{div } k \dot{q}$ fehlt.

II. In der von Hrn. Bjerknes gewählten Herleitung ist dieser Umstand infolge eines unzulässigen mathematischen Verfahrens nicht deutlich erkennbar.

III. Versucht man nachträglich, das fehlende Glied durch neue Annahmen physikalischer Natur hineinzubringen, so zeigt sich, daß das aus physikalischen Gründen unmöglich ist.

Die drei Behauptungen werde ich nun allgemein beweisen und schließlich noch, einem Vorschlage von Hrn. Bjerknes folgend, auf einen besonderen, ganz einfachen Fall spezialisieren, da dort alles in der Tat wesentlich klarer hervortritt. Alle Entwicklungen beziehen sich, wie das vorige Mal, weil das vollauf genügt, nur auf Isolatoren, ferner bleibt in bekannter Weise außer Betracht permanenter Magnetismus, Dispersion usw.

I. Bildet man gemäß den Beziehungen

$$(5) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_x = -\frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}, \\ \mathfrak{R}_y = -\frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z}, \\ \mathfrak{R}_z = -\frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z} \end{cases}$$

die gesamte Resultierende \mathfrak{R} der Spannungen (4), so ergibt sich zunächst:

$$(6) \quad \mathfrak{R} = -\text{curl}(hu) + \text{grad}\left(\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 + \frac{1}{2}h \cdot u^2\right) - u \cdot \text{grad}(h \cdot u).$$

Benutzt man dann mit Hrn. Bjerknes die Identitäten:

$$\text{grad}\left(\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2\right) = +k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q} + \frac{1}{2}\dot{q}^2 \cdot \text{grad} k - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}],$$

$$\text{grad}\left(\frac{1}{2}h \cdot u^2\right) = +u \cdot \text{grad}(hu) + \frac{1}{2}(hu)^2 \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{h}\right) - [\text{curl} hu, u],$$

so nimmt \mathfrak{R} die endgültige Gestalt an:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{R} = & -\text{curl}(hu) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q} \\ & + \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2}\dot{q}^2 \cdot \text{grad} k - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}] \\ & + \frac{1}{2}(hu)^2 \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{h}\right) - [\text{curl} hu, u] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\}.$$

Von den beiden ersten Gliedern

$$-\text{curl}(hu) \quad \text{und} \quad +k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q}$$

ist unten die Rede, sie gehören zur „feldbildenden Wirkung“

und kommen daher für die von den Spannungen ausgeübte mechanische (ätheromotorische) Kraft nicht in Betracht. Überdies könnten sie selbst dann, wenn man von ihrer Zugehörigkeit zur feldbildenden Wirkung absehen dürfte, das fehlende Glied nicht ersetzen.

Was fehlt, zeigt der Vergleich mit dem Werte (3) oder (2) der gewünschten ätheromotorischen Kraft $- \mathfrak{A}$: wie man sieht, ist es in der Tat das (inverse) elektrostatische Glied

$$- \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) \quad \text{bzw.} \quad - (1/4 \pi) \cdot \mathfrak{E} \cdot \text{div} (\mathfrak{E}).$$

Damit ist die erste Behauptung bewiesen.

Noch ein Wort über die Frage: wo mag die eigentliche Wurzel dieses Fehlens liegen?

Bei dieser Frage scheiden die gyrostatischen Spannungen aus, d. h. also dasjenige Teilsystem, das vollständig geschrieben lautet:

$$(8) \quad \begin{cases} X'_x = 0, & Y'_x = -h \cdot u_x, & Z'_x = +h \cdot u_y, \\ X'_y = +h \cdot u_x, & Y'_y = 0, & Z'_y = -h \cdot u_x, \\ X'_z = -h \cdot u_y, & Y'_z = +h \cdot u_x, & Z'_z = 0, \end{cases}$$

denn diese Spannungen tragen nur zur Feldbildung bei. Es bleibt dann das folgende Teilsystem übrig, das in bezug auf \dot{q} , d. h. \mathfrak{E} , und u , d. h. \mathfrak{S} , ganz vom zweiten Grade ist:

$$(9) \quad \begin{cases} X''_x = -\frac{1}{2} h \cdot \dot{q}^3 - \frac{1}{2} h \cdot u^3 + h \cdot u_x^2, \\ X''_y = +h \cdot u_x \cdot u_y, \\ X''_z = +h \cdot u_x \cdot u_z; \\ Y''_x = +h \cdot u_y \cdot u_x, \\ Y''_y = -\frac{1}{2} h \cdot \dot{q}^3 - \frac{1}{2} h \cdot u^3 + h \cdot u_y^2, \\ Y''_z = +h \cdot u_y \cdot u_z; \\ Z''_x = +h \cdot u_x \cdot u_x, \\ Z''_y = +h \cdot u_x \cdot u_y, \\ Z''_z = -\frac{1}{2} h \cdot \dot{q}^3 - \frac{1}{2} h \cdot u^3 + h \cdot u_z^2. \end{cases}$$

In diesem Spannungssystem (9) haben nun freilich die magnetischen Spannungen (die von u abhängigen Glieder) in der Tat den gleichen und entgegengesetzt gerichteten Wert wie die bekannten Maxwellschen, die elektrischen (d. h. die

von \dot{q} abhängigen) dagegen nicht, denn das Maxwellsche Spannungssystem lautet, in der Sprache der Analogie geschrieben:

$$(10) \quad \begin{cases} X_x^* = +\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - k \cdot \dot{q}_x^2 + \frac{1}{2}h \cdot u^2 - h \cdot u_x^2, \\ X_y^* = -k \cdot \dot{q}_x \dot{q}_y - h \cdot u_x \cdot u_y, \\ X_z^* = -k \cdot \dot{q}_x \dot{q}_z - h \cdot u_x \cdot u_z; \\ Y_x^* = -k \cdot \dot{q}_y \cdot \dot{q}_x - h \cdot u_y \cdot u_x, \\ Y_y^* = +\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - k \cdot \dot{q}_y^2 + \frac{1}{2}h \cdot u^2 - h \cdot u_y^2, \\ Y_z^* = -k \cdot \dot{q}_y \cdot \dot{q}_z - h \cdot u_y \cdot u_z; \\ Z_x^* = -k \cdot \dot{q}_z \cdot \dot{q}_x - h \cdot u_z \cdot u_x, \\ Z_y^* = -k \cdot \dot{q}_z \cdot \dot{q}_y - h \cdot u_z \cdot u_y, \\ Z_z^* = +\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - k \cdot \dot{q}_z^2 + \frac{1}{2}h \cdot u^2 - h \cdot u_z^2. \end{cases}$$

Die Spannungen (4) können also die gewünschte Inverskraft (3) bzw. (2) einfach deswegen nicht liefern, weil sie selber in ihrem entscheidenden Bestandteil (9) zum Maxwellschen Spannungssystem (10) tatsächlich nicht invers sind.

II. Daß die gewünschte Inverskraft (3) bzw. (2) eine Wirkung der zugrunde gelegten Spannungen, also (4), sein soll (natürlich immer neben der feldbildenden Wirkung derselben Spannungen), ist aber, wie schon das vorige Mal anerkannt, Hrn. Bjerknes' ausdrückliche Absicht. Wie kommt es nun, daß das soeben bewiesene ungewollte Fehlschlagen dieser Absicht in den theoretischen Deduktionen der Arbeit vom Jahre 1907 und des zweiten Teiles der „Kraftfelder“ tatsächlich kaum merkbar ist?

Die Erklärung liegt in dem erwähnten unzulässigen Verfahren. Das Verfahren ist einfach das folgende.

Die wirkliche Resultierende \mathfrak{R} der Spannungen wird nicht für sich allein ausgerechnet, sondern nur im Rahmen der Ätherbewegungsgleichung. Da steht sie in bekannter Weise auf der rechten Seite. Nun müßte eigentlich das Fehlen des elektrostatischen Gliedes $-\dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q})$ auch jetzt noch hervortreten. Tatsächlich tut es das nicht, in der endgültigen Form der Bewegungsgleichung steht auf der rechten Seite in der Tat ein Glied $-\dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q})$. Es ist nämlich inzwischen der

die linke Seite einnehmende Ausdruck Trägheit \times Beschleunigung, also $k \cdot d\dot{q}/dt$, durch mathematische Transformationen in mehrere Glieder zerlegt worden, darunter ein Glied $+\dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q})$, dieses Glied ist mit dem entgegengesetzten Vorzeichen als $-\dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q})$ einfach auf die rechte Seite gesetzt worden und figuriert da nun unvermerkt als scheinbare Resultante der zugrundegelegten Spannungen (4).

Das ist das unzulässige Verfahren. Um keine Unklarheiten aufkommen zu lassen, mögen die benutzten mathematischen Transformationen des Gliedes $k \cdot d\dot{q}/dt$ gleich hier in mathematischer Form angefügt werden.

Es sollen wieder bezeichnen:

k die Trägheit des Äthers pro Volumeinheit,

q die Verschiebung,

$\partial/\partial t$ die lokale Änderungsgeschwindigkeit einer Größe,

d/dt bzw. das Newtonsche Fluxionszeichen die substantielle Änderungsgeschwindigkeit,

$\dot{q} = dq/dt$ also die Geschwindigkeit des Äthers,

$\ddot{q} = d\dot{q}/dt$ die Beschleunigung.

Dann besteht die erste Transformation in der Anwendung der bekannten Beziehung $d/dt = \partial/\partial t + \dot{q} \cdot \text{grad}$ auf den Vektor \dot{q} , sie ergibt also

$$(11) \quad k \cdot \frac{d\dot{q}}{dt} = k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q}.$$

Bei der zweiten wird die Kontinuitätsgleichung

$$\partial k / \partial t = -\text{div}(k\dot{q})$$

auf die Identität

$$k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(k \cdot \dot{q}) - \dot{q} \cdot \frac{\partial k}{\partial t}$$

angewandt, so daß $k \cdot d\dot{q}/dt$ schließlich übergeht in

$$(12) \quad k \cdot \frac{d\dot{q}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}(k \cdot \dot{q}) + \dot{q} \cdot \text{div}(k \cdot \dot{q}) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q}.$$

Dies ist die von Hrn. Bjerknes benutzte Zerlegung des Ausdruckes $k \cdot d\dot{q}/dt$, das mittlere Glied ist dasjenige, das von der linken auf die rechte Seite der Ätherbewegungsgleichung geschafft wird, um dort die Rolle einer Resultante der Spannungen (4) zu spielen.

In der Arbeit „Versuch einer mechanischen Deutung der Maxwell'schen Gleichungen“ tritt die Umänderung des physikalischen Sinnes verhältnismäßig unverhüllt hervor. In den „Kraftfeldern“ aber kommt sie so allmählich und schrittweise zustande und ist über so weite Strecken ausgebreitet, daß sie in der Tat einer eiligen Betrachtung wohl entgehen kann. Deshalb sei es gestattet, an einigen Stellen des Buches dieser allmählichen Entwicklung nachzugehen, wieder unter Benutzung der schon oben angewandten Bezeichnungen und zugleich unter Hervorheben der entscheidenden Wörter durch schrägen Druck.

Auf p. 124ff. wird zuerst bei einem einfachen Falle das Glied $k \cdot d\dot{q}/dt$ in der bezeichneten Weise zerlegt. Da heißt es noch ziemlich neutral: „Wir sehen also bei dieser Umformung ein Glied $\dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q})$ hervortreten, welches uns aus dem früheren Studium der dynamischen Eigenschaften der Felder bekannt ist.“

Auf p. 149 ist deutlicher die Rede von „passender Gruppierung der Glieder“.

Auf p. 151 endlich ist das Glied $-\dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q})$ ganz allgemein eine „von dem Felde ausgeübte Kraft“ geworden. —

Nun möge schließlich noch an der allgemeinen Ätherbewegungsgleichung selber die Umschiebung im einzelnen aufgezeigt werden.

Zu dem Zwecke muß man noch die äußere Kraft \mathfrak{D} einführen, d. h. diejenige Kraft, welche eingreifen muß, damit die Bewegung des Mediums den Maxwell'schen Gleichungen entsprechend erfolgt, und welche daher in bekannter Weise der gesamten beabsichtigten mechanischen (ätheromotorischen) Spannungsergebnisse (3) bzw. (2) entgegengesetzt gleich sein muß, also den Wert besitzen soll:

$$(13) \quad \mathfrak{D} = + \dot{q} \cdot \text{div}(k\dot{q}) - \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad } k \quad - [\text{curl } \dot{q}, k\dot{q}] \\ + \frac{1}{2} (k u)^2 \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{k} \right) - [\text{curl } k u, u] \end{array} \right\}.$$

Die allgemeine Ätherbewegungsgleichung hat dann auszusagen, daß das Produkt aus Trägheit und Beschleunigung gleich ist der gesamten wirklichen Resultante \mathfrak{R} (Gleichung (7))

der zugrundegelegten Ätherspannungen (4) vermehrt um die äußere Kraft \mathfrak{D} ,

$$(14) \quad k \cdot \frac{d\dot{q}}{dt} = \mathfrak{D} + \mathfrak{R}.$$

Hier hat man nun, Hr. Bjerknes' Gedankengange Schritt für Schritt folgend, einzusetzen:

1. für die linke Seite den dreigliedrigen Ausdruck (12),
2. für das erste Glied \mathfrak{D} der rechten den soeben gegebenen Wert \mathfrak{D} (Gleichung (13)),
3. für das zweite \mathfrak{R} die aus den zugrundegelegten Ätherspannungen (4) errechnete wirkliche Spannungseresultante (7).

Läßt man zunächst den Gliedern die bisherige Reihenfolge, so geht (14) über in:

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (k \cdot \dot{q}) + \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q} = \\ & = \left\{ \begin{aligned} & + \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) - \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad} k & - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}] \end{aligned} \right\} \\ & + \left\{ \begin{aligned} & - \text{curl} (h u) \\ & + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q} \end{aligned} \right\} + \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad} k & - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}] \end{aligned} \right\} \\ & + \frac{1}{2} (h u)^2 \text{grad} \left(\frac{1}{h} \right) & - [\text{curl} h u, u] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\}.$$

Dabei steht \mathfrak{D} in der ersten einfachen bzw. Doppelzeile der rechten Gleichungsseite, \mathfrak{R} darunter in der zweiten. Die beiden ersten Glieder von \mathfrak{R} , nämlich $-\text{curl}(h u)$ und $+k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q}$, gehören zum „feldbildenden“ Teil der Spannungen. Bei dem zweiten sieht man das unmittelbar, denn es ist mit dem Bestandteile $+k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q}$ der linken Seite, d. h. des Ausdruckes Trägheit \times Beschleunigung, identisch; das erste Glied $-\text{curl}(h u)$ ist aber dem ersten Gliede $\partial(k \dot{q})/\partial t$ derselben linken Seite gleich, denn die erste Maxwellsche Hauptgleichung lautet in der Bjerknesschen Analogie

$$(16) \quad \frac{\partial}{\partial t} (k \cdot \dot{q}) = -\text{curl}(h \cdot u).$$

Will man also die Lücke in der Spannungseresultante \mathfrak{R} deutlich zum Ausdruck bringen, so empfiehlt es sich, die beiden zum feldbildenden Teil gehörenden Glieder von \mathfrak{R} aus der genannten Zeile fortzunehmen; am besten wird man sie noch

vor \mathfrak{D} stellen, die rechte Seite also nicht nach dem Schema schreiben

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{D} \\ + \mathfrak{R} \end{array} \right.$$

wie in (15), sondern

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}_f \\ + \mathfrak{D} \\ + \mathfrak{R}_m, \end{array} \right.$$

wobei \mathfrak{R}_f den feldbildenden und \mathfrak{R}_m den die mechanische (ätheromotorische) Kraft ausübenden Teil der gesamten Spannungsergebenden \mathfrak{R} bezeichnet.

Dann sieht die Ätherbewegungsgleichung (13) folgendermaßen aus:

$$(17) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (k \cdot \dot{q}) + \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q} = \\ \quad - \text{curl} (h \cdot u) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad} \dot{q} \\ = \left\{ \begin{array}{l} + \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) - \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad} k \\ + \frac{1}{2} (h u)^2 \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{h} \right) \end{array} \right\} - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}] \\ + \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad} k \\ + \frac{1}{2} (h u)^2 \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{h} \right) \end{array} \right\} - [\text{curl} \dot{q}, k \dot{q}] \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

Jetzt ist die Lücke deutlich zu sehen. Die zweite Zeile bzw. Doppelzeile rechts und die dritte Doppelzeile, äußere Kraft \mathfrak{D} und mechanischer (ätheromotorischer) Teil \mathfrak{R}_m der gesamten Spannungsergebende sollen einander entgegengesetzt gleich sein — oder, ebenso ausgedrückt wie oben, die Teilresultante \mathfrak{R}_m soll den Wert (3) bzw. (2) haben — es fehlt der Teilresultierenden \mathfrak{R}_m in der Tat das elektrostatische Glied $-\dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q})$.

Das oben besprochene Verfahren ist nun selbstredend imstande, rein formell die Lücke zu verdecken; schafft man den Bestandteil $+\dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q})$ der linken Seite nach rechts und setzt ihn in die Lücke hinein, so wird die Gleichung:

$$(18) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (k \cdot \dot{q}) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q} = \\ & \quad - \text{curl} (k \cdot u) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q} \\ & = \left\{ \begin{aligned} & + \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) - \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad } k & - [\text{curl } \dot{q}, k \dot{q}] \end{aligned} \right\} \\ & - \dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q}) + \left\{ \begin{aligned} & + \frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad } k & - [\text{curl } \dot{q}, k \dot{q}] \end{aligned} \right\} \\ & \quad + \frac{1}{2} (k u)^2 \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{h} \right) - [\text{curl } k u, u] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right.$$

die Lücke ist verschwunden und scheinbar ist alles in Ordnung.

Hat man aber einmal den Kernpunkt erfaßt, so leuchtet ein, daß das einfache Hinüberschaffen des Gliedes $+\dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q})$ nicht zu dem gewünschten Ziele führt, sondern nur das Vorhandensein der Lücke verdeckt. Ein Glied von ganz anderer physikalischer Bedeutung, nämlich ein Bestandteil des Ausdruckes Trägheit \times Beschleunigung, kann unter keinen Umständen durch eine mathematische Transformation in die fehlende elektrostatische Spannungswirkung verwandelt werden. Die Spannungswirkung *fehlt*, und das Hinüberschaffen ist unzulässig. Das Glied $+\dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q})$ muß, wenn man weitere physikalische Schlüsse ziehen will, auf der *linken* Seite *stehen bleiben*.

Damit ist auch die zweite Behauptung bewiesen.

III. Die dritte Behauptung lautete: Versucht man nachträglich, das fehlende Glied durch neue Annahmen physikalischer Natur hineinzubringen, so zeigt sich, daß das aus physikalischen Gründen unmöglich ist.

Für den Beweis ist zurückzugehen auf diejenige Form der Ätherbewegungsgleichung, bei der das unzulässige Hinüberschaffen des Gliedes $+\dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q})$ noch nicht stattgefunden hat, also Gleichung (17). Damit in dieser etwas unübersichtlichen Gleichung die Bedeutung aller einzelnen Glieder klar hervortritt, möge noch ein Hilfsmittel gestattet sein. Auf der rechten Gleichungsseite soll die gesamte äußere Kraft \mathfrak{Q} zweimal unterstrichen werden, der die mechanische (ätheromotorische) Kraft \mathfrak{R}_m ausübende Teil der Spannungsergebenden \mathfrak{R} einmal. Dagegen sollen die zwei zur feldbildenden Wirkung \mathfrak{R} , gehörenden Glieder von \mathfrak{R} durch eine punktierte Linie ge-

kennzeichnet werden, und ebenso die beiden ihnen entsprechenden Glieder $\partial(k\dot{q})/\partial t$ und $k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q}$ des dreigliedrigen Ausdruckes Trägheit \times Beschleunigung auf der linken Gleichungsseite. Die Lücke auf der rechten Seite tritt nach wie vor durch die Anordnung deutlich zutage.

Dadurch bekommt die Ätherbewegungsgleichung (17) folgendes Aussehen:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(k \cdot \dot{q}) + \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q}) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q} = \\ & \quad - \text{curl}(h \cdot u) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q} \\ & = \left\{ \begin{aligned} & + \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q}) - \left\{ \frac{\frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad } k - [\text{curl } \dot{q}, k \dot{q}]}{+ \frac{1}{2} (h u)^2 \cdot \text{grad } \left(\frac{1}{h}\right) - [\text{curl } h u, u]} \right\} \\ & + \left\{ \frac{\frac{1}{2} \dot{q}^2 \cdot \text{grad } k - [\text{curl } \dot{q}, k \dot{q}]}{+ \frac{1}{2} (h u)^2 \cdot \text{grad } \left(\frac{1}{h}\right) - [\text{curl } h u, u]} \right\} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right.$$

Es ist nun natürlich zunächst ein physikalisch zulässiger Weg durchaus denkbar, auf dem man in einwandsfreier Weise das fehlende Glied in den mechanischen (ätheromotorischen) Teil \mathfrak{R}_m der Spannungswirkung \mathfrak{R} hineinbringen könnte. Man braucht ja nur das zugrundegelegte Spannungssystem (4) zu erweitern. Denkt man sich passende Spannungen hinzugefügt, die die weitere mechanische (ätheromotorische) Resultante ergeben:

$$- \mathfrak{G} = - \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q}),$$

so scheint die Aufgabe gelöst.

Unglücklicherweise steht aber jetzt auf der linken Seite der Ätherbewegungsgleichung (19) wieder das von der rechten zurückgewiesene Glied $+ \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q})$; und rechts fehlt, wie die Punktierung deutlich erkennen läßt, ein entsprechendes Glied in dem feldbildenden Teile \mathfrak{R}_f der Spannungresultante \mathfrak{R} , also eine feldbildende Wirkung, die das Glied $+ \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q})$ erklärt (das liegt übrigens im letzten Grunde an der Form der Gleichung (16), die der ersten Maxwellschen Hauptgleichung entsprechen soll). Durch etwas anderes als einen weiteren Spannungszustand kann aber selbstredend das Glied $+ \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q})$,

ein Teil des Ausdruckes Trägheit \times Beschleunigung, keinesfalls erklärt werden, da man lediglich über die Ätherspannungen X_{α} usw. zu verfügen hat, und da überdies allgemeine Grundvoraussetzung ist, daß man es mit einem Medium zu tun hat, welches nicht durch Fernwirkung, sondern eben nur vermöge innerer Spannungen Kräfte ausübt.

Mithin muß man, wenn man die Bjerknessche Analogie durchführen will, zweitens noch einen Spannungszustand hinzufügen, der die (feldbildende) Resultante ergibt:

$$+ \mathcal{G} = + \dot{q} \cdot \text{div} (\lambda \dot{q}).$$

Daß nun der erste neu einzuführende Spannungszustand eine Resultante ergeben soll, die mechanische Kräfte nach außen ausübt, der zweite eine feldbildende Resultante, ist für das Folgende gleichgültig. Es genügt die Erkenntnis: Man muß gleichzeitig *zwei* neue innere Spannungszustände einführen, vermöge deren der Äther an ein und demselben Orte *zugleich* die Kraft $-\mathcal{G}$ und die Kraft $+\mathcal{G}$ ausübt. Das ist eine Annahme ohne physikalischen Sinn; der Äther übt dann eben gar keine weitere Kraft mehr aus, und ein weiterer Spannungszustand existiert überhaupt nicht. Auch die dritte Behauptung hat also ihre Richtigkeit: Versucht man nachträglich, das fehlende Glied durch neue Annahmen physikalischer Natur (nämlich neue Spannungen) hineinzubringen, so zeigt sich, daß das aus physikalischen Gründen unmöglich ist.

Zusammengefaßt: Die höchst bemerkenswerte Eigenschaft, die dem Bjerknes-Kelvinschen Medium zugeschrieben wurde — nämlich im allgemeinsten Falle eine mechanische (ätheromotorische) Kraft auszuüben, Glied für Glied entgegengesetzt gleich der Kraft $+\mathcal{U}$, welche die ponderablen Körper in den allgemeinsten entsprechenden elektromagnetischen Feldern erleiden — diese Eigenschaft besitzt das Medium tatsächlich nicht und sie kann ihm überdies durch keine neuen Annahmen über die Spannungen nachträglich zugeschrieben werden.

Das Medium vermag also nicht einmal die verlangte „Inverskraft“ auszuüben (immer ganz abgesehen von der Notwendigkeit, die Inverskraft, wenn man sie erst einmal hätte, nachträglich noch umzukehren), *das ist dasjenige, was der zweite spezielle*

Einwand behauptete, und was jetzt nochmals eingehend allgemein bewiesen worden ist. — — —

Hr. Bjerknes empfiehlt selber, die Untersuchung auf einen einfachen Fall zu spezialisieren. In der Tat werden die Ergebnisse dann noch übersichtlicher. Deshalb folge ich dem Vorschlage gern und schließe dem allgemeinen Beweise noch kurz die Betrachtung eines einfacheren Falles an.

Man lege ein beliebiges rein elektrostatisches Feld zugrunde und schließe außerdem Inhomogenitäten aus ($\text{grad } \varepsilon = 0$). Dann ist die wirkliche Kraft $+ \mathfrak{A}$, welche die ponderablen Körper erleiden (vgl. Gleichung (1))

$$(1') \quad + \mathfrak{A} = + \frac{1}{4\pi} \cdot \mathfrak{E} \cdot \text{div}(\varepsilon \cdot \mathfrak{E}).$$

Die gewünschte Inverskraft des Mediums, die seine inneren Spannungen neben ihrer feldbildenden Wirkung ausüben sollen, lautet also:

$$(2') \quad - \mathfrak{A} = - \frac{1}{4\pi} \cdot \mathfrak{E} \cdot \text{div}(\varepsilon \cdot \mathfrak{E}),$$

oder in den mechanischen Ausdrücken:

$$(3') \quad - \mathfrak{A} = - \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q}).$$

Die inneren Spannungen selber (4) schrumpfen nun zusammen auf

$$(4') \quad \begin{cases} X_x = -\frac{1}{2} k \cdot \dot{q}^2, & Y_x = 0, & Z_x = 0, \\ X_y = 0, & Y_y = -\frac{1}{2} k \cdot \dot{q}^2, & Z_y = 0, \\ X_z = 0, & Y_z = 0, & Z_z = -\frac{1}{2} k \cdot \dot{q}^2, \end{cases}$$

ihre gesamte Resultante ergibt sich einfach aus

$$(5') \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_x = - \frac{\partial X_x}{\partial x}, \\ \mathfrak{R}_y = - \frac{\partial Y_y}{\partial y}, \\ \mathfrak{R}_z = - \frac{\partial Z_z}{\partial z} \end{cases}$$

als

$$(6') \quad \mathfrak{R} = + \text{grad}(\frac{1}{2} k \cdot \dot{q}^2)$$

oder

$$(7') \quad \mathfrak{R} = + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q}.$$

Das einzige Glied, aus dem die gesamte Spannungseresultierende \mathfrak{R} jetzt besteht, gehört wieder, wie oben, zur feldbildenden Wirkung \mathfrak{R}_f .

Mithin übt im elektrostatischen Felde der Äther überhaupt keine mechanische Kraft aus, die Teilresultante \mathfrak{R}_m der Ätherspannungen ist hier einfach gleich Null.

Das ist die spezielle Anwendung der ersten Behauptung auf die Elektrostatik; der Grund liegt natürlich wieder in der Abweichung des Spannungssystemes (4') von den Maxwell'schen Spannungen, die hier lauten:

$$(10') \quad \begin{cases} X_x^* = +\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - k \cdot \dot{q}_x^2, \\ X_y^* = -k \cdot \dot{q}_x \cdot \dot{q}_y, \\ X_z^* = -k \cdot \dot{q}_x \cdot \dot{q}_z; \\ Y_x^* = -k \cdot \dot{q}_y \cdot \dot{q}_x, \\ Y_y^* = +\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - k \cdot \dot{q}_y^2, \\ Y_z^* = -k \cdot \dot{q}_y \cdot \dot{q}_z; \\ Z_x^* = -k \cdot \dot{q}_z \cdot \dot{q}_x, \\ Z_y^* = -k \cdot \dot{q}_z \cdot \dot{q}_y, \\ Z_z^* = +\frac{1}{2}k \cdot \dot{q}^2 - k \cdot \dot{q}_z^2. \end{cases}$$

Beim Beweisgange der zweiten Behauptung tritt zu den bisherigen noch die Vereinfachung dazu, daß in Gleichung (12) usw. das Glied $\partial(k \cdot \dot{q})/\partial t$ verschwindet, weil das Feld im elektrischen Sinne statisch bzw. im mechanischen Sinne stationär ist. Die Bewegungsgleichung kann dann rechts sogleich nach dem Schema geschrieben werden

$$\begin{cases} \mathfrak{R}_f \\ + \mathfrak{D} \\ + \mathfrak{R}_m \end{cases}$$

wie oben Gleichung (17), sie nimmt die einfache Form an (der besseren Übersicht halber ist das Schema in entsprechender Höhe der rechten Gleichungsseite nochmals angefügt):

$$(17') \quad \begin{cases} + \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q}) + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q} = \\ = \begin{cases} + k \cdot \dot{q} \cdot \text{grad } \dot{q} \\ + \dot{q} \cdot \text{div}(k \dot{q}) \end{cases} \end{cases} = \begin{cases} \mathfrak{R}_f \\ + \mathfrak{D} \\ + \mathfrak{R}_m. \end{cases}$$

Rechts fehlt \mathfrak{H}_m vollständig; das Glied $+\dot{q} \cdot \text{div} (k \dot{q})$ von links nach rechts hinüberzuschaffen und als Spannungsergebnante aufzufassen, ist aus demselben Grunde wie oben unzulässig.

Der dritte Beweisgang würde wieder zu der Tatsache führen, daß es auch nachträglich unmöglich ist, die hier im elektrostatischen Felde ganz fehlende (inverse) mechanische Spannungswirkung \mathfrak{H}_m durch Einführung weiterer Spannungen hineinzubringen. Es ist wohl nicht nötig, ihn noch anzutreten.

Alles in allem bleibt es also bei der zusammenfassenden, in § 3 und § 5 bewiesenen, in § 4 nach einer gewissen Richtung näher veranschaulichten Behauptung: *Man hat in der Tat in der Bjerknesschen Analogie wieder einmal einen der vielen Fälle vor sich, in denen es sich um eine zwar zunächst überraschende, jedoch in mehrfacher Beziehung unvollständige Analogie zu den elektromagnetischen Erscheinungen handelt.*

§ 6. Schluß.

Wieweit sich mit dem Beweis, daß die Analogie in wesentlichen Punkten unvollständig ist, die von Hrn. Bjerknæs in Abschnitt IV des Gegenartikels ausgesprochene Hoffnung auf weitere (teilweise) Übereinstimmungen zwischen Analogie und Elektrodynamik vereinen lassen werden, wage ich nicht zu beurteilen. Daß die mechanischen Bilder ungemein viel geleistet haben, wird niemand leugnen wollen. Ob aber jetzt, nachdem die mathematische Theorie der Elektrodynamik für sich allein Erfolge aufzuweisen hat auf Grund von Annahmen, mit denen ein „Weltäther“ von vornherein unvereinbar erscheint, ob jetzt die Voraussetzung eines Parallelismus mit mechanischen Bildern nicht die Entwicklung hemmen und in falsche Richtungen zurücklenken würde, darf vielleicht doch als erwägenswert bezeichnet werden. —

In Abschnitt II seines Gegenartikels hat Hr. Bjerknæs sodann, wie schon in § 1 erwähnt, gegen die Tragweite meiner allgemeinen Untersuchungen über die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen einen Einwand erhoben. Da der Einwand sich aber, wie oben bereits auseinandergesetzt worden ist, auf eine in meinem Buche ausdrücklich als Exkurs bezeichnete Stelle stützt, die auf meine

allgemeinen, immer nur einen kontinuierlichen Weltäther betreffenden Ergebnisse keinen Einfluß hat, darf ich mir wohl versagen, auf ihn selber nochmals einzugehen. Was allgemein die meinen „Unmöglichkeitsbeweisen“ zugrunde liegende Voraussetzung anlangt, daß eine bestimmte Theorie, nämlich die Maxwell-Lorentzsche, in gewissen Grundzügen richtig ist, so sagt diese Voraussetzung nichts weiter, als daß gewisse Experimente bis zu einem gewissen Grade exakt ausgeführt und richtig gedeutet sind. Die Voraussetzung bedeutet also nicht etwa ein Weiterbauen auf dem unsicheren Grunde einer Theorie, sondern auf dem gesicherten Boden des Experiments, soweit er eben als gesichert gelten darf. Soweit, wie die Experimente richtig gedeutet sind, soweit reicht dann das Ergebnis.

Eine größere Reichweite wird man aber wohl von physikalischen Unmöglichkeitsbeweisen niemals verlangen dürfen. Der von Hrn. Bjerknes gezogene Vergleich mit den „klassischen Unmöglichkeitsbeweisen“ betreffs der Dreiteilung des Winkels“ usw. scheint mir zu viel zu fordern. Selbst die umfassendsten Unmöglichkeitsbeweise in der Physik, die gegen die Möglichkeit eines Perpetuum mobile erster und zweiter Art, sind doch wohl der Natur der Sache nach von denen in der reinen Mathematik wesensverschieden und tragen die Gewähr für ihre Richtigkeit wieder nur in der Voraussetzung, daß die zugrunde liegenden Experimente richtig angestellt und richtig gedeutet sind.

Im übrigen scheint mir, daß Hr. Bjerknes in diesem Abschnitt II meinen Unmöglichkeitsbeweisen eine Stellung zuweist, die sie gar nicht beanspruchen wollen und auch nicht beanspruchen können; sie waren gar nicht in der Lage, „die weitere Forschung in neue Bahnen leiten“ zu wollen; denn die „neuen Bahnen“ hatte die Forschung selber längst beschritten, hier handelte es sich nur mehr um ein nachträgliches Absuchen des allmählich verlassenen Weges. — —

Wenn nun schließlich neuerdings an die Erfolge auf dem neuen und die Mißerfolge auf dem alten Wege die Hoffnung geknüpft worden ist, man werde vielleicht, umgekehrt wie in früheren Jahrhunderten gedacht, die Mechanik auf die Elektrodynamik begründen können und so zu einem „elektromagne-

tischen Weltbilde“ gelangen, so würde ich es, eben der bezeichneten Stellung meiner bisherigen Arbeiten wegen, für anmaßend halten, wollte ich die von Hrn. Bjerknes gegen die neuen Anschauungen begonnene Polemik (p. 320) in einem der Wichtigkeit der Frage entsprechenden Umfang aufnehmen. Nur möchte ich das eine von Hrn. Bjerknes bisher beigebrachte Argument nicht unwidersprochen stehen lassen (p. 320, Zeile 1 ff.).

Hr. Bjerknes hält es für eine „fundamentale Unvollkommenheit“ unserer mathematischen Theorie der Elektrodynamik, daß man „ad hoc ersonnene Spannungen“ einführt, und daß die Feldgleichungen der mathematischen Theorie „nur die geometrischen Eigenschaften der Felder angeben, während sie uns nichts über die wenigstens ebenso wichtigen mechanischen Eigenschaften der Felder erzählen“.

Demgegenüber erlaube ich mir darauf hinzuweisen, daß in dem bewußten Einführen mechanisch nicht vollständig erklärbarer Feldwirkungen gerade der entscheidende *Fortschritt* bestanden haben dürfte; gerade die bewußte Emanzipation der Elektrodynamik von den einengenden Fesseln der Mechanik berechtigt zu der Erwartung, die theoretische Physik werde schließlich zu einem elektromagnetischen Weltbilde gelangen.

Wolfenbüttel, im Februar 1910.

(Eingegangen 22. Februar 1910.)

6. Die Druckkräfte des Lichtes auf Gase; von Peter Lebedew.

§ 1. Die eigentümlichen Formen, welche die Schweife der Kometen in der Nähe des Perihels entfalten, haben vor fast dreihundert Jahren Kepler¹⁾ zu der Vermutung geführt, daß die Sonnenstrahlen auf die in Kometenköpfen verdampfenden Stoffe Druckkräfte ausüben und dieselben von der Sonne weg fortführen.

Diese Vermutung wurde später von Fitzgerald²⁾ dadurch bekräftigt, daß er eine solche Wirkung der Strahlen auf die Maxwell'schen Druckkräfte zurückzuführen suchte. Um die Größe der auftretenden Kräfte berechnen zu können, ging Fitzgerald zuerst von der Voraussetzung aus, daß die einzelnen Gasmoleküle absolut schwarze Kugeln seien, und daß diese Kugeln sich den auffallenden Lichtwellen gegenüber in gleicher Weise verhalten, wie schwarze Kugeln von sehr viel größeren Dimensionen. Daß diese letzte Voraussetzung für sehr kleine Kugeln, bei welchen die Diffraktionserscheinungen in den Vordergrund rücken, nicht zutrifft, hat Schwarzschild³⁾ nachgewiesen und die Druckkräfte des Lichtes auf eine kleine vollkommen-reflektierende Kugel streng berechnet; Debye⁴⁾ hat dieses Problem allgemein für kleine Kugeln von beliebiger Beschaffenheit gelöst.

Ich habe seinerzeit⁵⁾ hervorgehoben, daß auch die Voraussetzung, man könne die Rechnung, welche für Kugeln gelten, ohne weiteres auf Gasmoleküle übertragen, nicht zulässig ist

1) J. Kepler, „De Cometis“, Augustae Vindelicorum 1619. Opera Omnia Edit. Dr. Ch. Frisch 7. p. 110. Frankfurt a/M. 1868.

2) G. Fitzgerald, Proc. Roy. Dublin Soc. 3. p. 344. 1883.

3) K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Münch. Akad. d. Wissensch. Math. Kl. 31. p. 293. 1901.

4) P. Debye, Ann. d. Phys. 30. p. 57. 1909.

5) P. Lebedew, Wied. Ann. 45. p. 297. 1892.

und darauf hingewiesen, daß man die einzelnen Gasmoleküle als Resonatoren mit selektiver Absorption zu behandeln hat. Versuche, welche ich¹⁾ mit akustischen Wellen anstellte, gestatteten die fortführende Wirkung dieser Wellen auf bewegliche Schallresonatoren als eine scharf ausgeprägte Erscheinung zu beobachten und die Rechnung (l. c. p. 170), welche ich für elektromagnetische Wellen ausführte, ließen eine analoge Wirkung der Lichtstrahlen auf Gasmoleküle voraussehen. Debye (l. c. p. 97) hat den Lichtdruck auf ein schematisches Molekül (einen schwingenden Dipol), welches den Sonnenstrahlen in gleicher Weise ausgesetzt ist wie die Gasmoleküle eines Kometenschweifes, eingehend behandelt und die auftretenden fortführenden Kräfte numerisch berechnet.

§ 2. Fallen Lichtstrahlen auf eine Gasmasse, so setzt sich die resultierende fortführende Kraft aus ponderomotorischen Wirkungen des Lichtes auf jedes einzelne Gasmolekül zusammen. Diese Kraft läßt sich in einfacher Weise berechnen, wenn das Gas sich unter Atmosphärendruck befindet und optisch als Kontinuum behandelt werden kann, wie es bereits von Fitzgerald (l. c. p. 345) angegeben wurde, welcher von der einfachen Voraussetzung ausging, daß nur diejenigen Strahlen einen Maxwellschen Druck ausüben, die von der Gasmasse absorbiert werden und denen gegenüber die Gasmasse sich als ein schwarzer Körper verhält; dann ist, im Falle eines Parallelstrahlenbündels, die fortführende Kraft p in der Richtung des Strahles

$$p = \frac{\alpha E}{v},$$

wo α der Absorptionskoeffizient der pro Sekunde auffallenden Energiemenge E ist und v die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Optisch reduziert sich das Problem somit darauf, die Druckkräfte zu finden, welche das Licht auf eine homogene, partiell absorbierende und nicht merklich reflektierende Planparallelplatte ausübt; dieses Problem wurde theoretisch von Goldhammer²⁾ sowie von Debye (l. c. p. 82) behandelt.

1) P. Lebedew, Wied. Ann. 62. p. 168. 1897.

2) D. Goldhammer, Ann. d. Phys. 4. p. 834 bzw. p. 846. 1901.

Die experimentellen Untersuchungen der Maxwellschen Druckkräfte des Lichtes auf feste Wände, welche ich¹⁾ für reflektierende, absorbierende und durchsichtige Körper, Nichols und Hull²⁾ für einen Silberspiegel und Poynting³⁾ für schiefe Inzidenz und den Fall der Totalreflexion gemacht haben, ließen die Annahme von Kepler, daß solche Druckkräfte auch auf einzelne Gasmoleküle ausgeübt werden, als ganz selbstverständlich erscheinen und deshalb hat sich auch die von Kepler gegebene Erklärung der Schweifform der Kometen in die moderne Astrophysik eingebürgert. Arrhenius⁴⁾ hat die große Bedeutung erkannt, welche diesen Druckkräften des Lichtes in gewissen Fragen der kosmischen Physik zukommt; es schien mir deshalb von Interesse zu sein, die fortführenden Kräfte, welche das Licht auf Gase ausübt, experimentell zu messen und die Untersuchungen über die Maxwellschen Druckkräfte auch in dieser Richtung hin zu vervollständigen.

I. Die Methode.

§ 3. Durchsetzt ein Strahlenbündel weißen Lichtes eine selektiv absorbierende Gasmasse, so müssen sich die zu erwartenden ponderomotorischen Kräfte darin äußern, daß das durchstrahlte Gas in der Richtung der Lichtbewegung sich zu verschieben beginnt. Da die Absorptionskoeffizienten der Gase im allgemeinen recht klein sind, so betragen auch die auftretenden fortführenden Kräfte selbst unter günstigen Versuchsbedingungen kaum ein Hundertstel von den Druckkräften, welche dasselbe Strahlenbündel auf eine feste schwarze Wand ausüben würde. Um diese kleinen Kräfte beobachten zu können, wurde die Versuchsanordnung so getroffen, daß das Gas in der Richtung des Strahlenbündels sich frei verschieben konnte und auf einen empfindlichen Stempelapparat einwirkte, welcher von dem Strahlenbündel direkt nicht beeinflusst werden

1) P. Lebedew, Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901 (zitiert unter D.L.).

2) F. Nichols u. G. F. Hull, Ann. d. Phys. 12. p. 225. 1903.

3) J. H. Poynting, Phil. Mag. (6) 9. p. 169 u. 393. 1905.

4) S. Arrhenius, Physik. Zeitschr. 2. p. 81 u. 97; vgl. auch „Lehrbuch der kosmischen Physik“, Leipzig 1903 und „Das Werden der Welten“, Leipzig 1907.

konnte. Fig. 1 stellt die gewählte Versuchsanordnung dar: das Gas befindet sich in einem parallelepipedischen Hohlraum G (dessen Fenster F_1 und F_2 aus Fluorit gemacht sind)

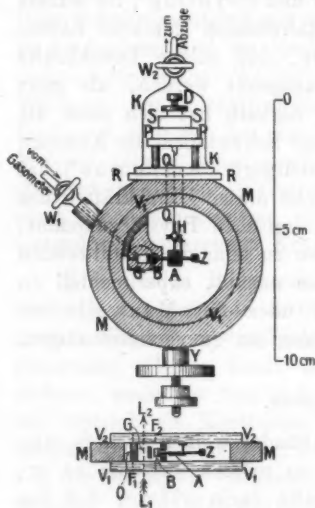


Fig. 1.

und wird von dem Strahlenbündel $L_1 L_2$ so durchsetzt, daß keine Strahlen auf die Wände fallen können. Übt das Strahlenbündel $L_1 L_2$ eine mitführende Wirkung auf die Gasmasse aus, so müssen an den Fenstern F_1 und F_2 Druckdifferenzen auftreten, welche sich durch den dunklen Seitenraum ausgleichen können: dieser Seitenraum ist durch einen leicht beweglichen Stempel B (fast) geschlossen; da der Stempel B am Balken einer Torsionswaage T hängt, so läßt sich die auftretende Druckdifferenz durch die Verschiebung des Stempels B messen.¹⁾

Die gesamte auffallende Energiemenge E kann kalorimetrisch, der Absorptionskoeffizient α mit Hilfe von zwei Thermoelementen (vgl. w. u. § 8)

leicht gemessen werden; die auftretende Druckdifferenz p kann aus den Dimensionen des Stempels B , der Balkenlänge der Torsionswaage, dem Ablenkungswinkel und der Richtkraft des Quarzfadens Q berechnet werden: es kann also die von Fitzgerald aufgestellte Beziehung quantitativ geprüft werden.

§ 4. Bei der experimentellen Ausführung dieser Versuche stößt man auf zweierlei Schwierigkeiten:

1. Das Strahlenbündel kann eine merkliche fortführende Wirkung nur auf Gase ausüben, welche selektiv absorbieren, welche sich also bei der Bestrahlung erwärmen, ihre Dichte

1) Die Öffnung O dient dazu, dem Gase bei plötzlicher Beleuchtung und Erwärmung einen Auszug zu geben; auf die auftretenden Druckdifferenzen und die Verschiebungen des Stempels P ist diese Öffnung O ohne Einfluß.

ändern, zu Konvektionsströmen Veranlassung geben und hierdurch auf den Stempel des Druckapparates einwirken können. Diese störenden Einflüsse der Erwärmung lassen sich jedoch durch eingehende Untersuchungen ermitteln (vgl. w. u. §§ 15 und 16) und sind bei richtiger Aufstellung des Apparates unschädlich.

2. Die einfachen Verhältnisse, welche für ein Parallelstrahlenbündel $L_1 L_2$ gelten, lassen sich experimentell nicht verwirklichen, da in diesem Falle die Energie des Bündels nicht hinreichend groß gemacht werden kann, und man ist deshalb auf die Verwendung eines konvergenten Strahlenbüschels angewiesen; da hierbei die Gasmasse ungleichförmig durchstrahlt wird, so treten in ihrem Innern Druckdifferenzen auf, welche sich einer genauen Berechnung entziehen (vgl. w. u. § 23) und man ist auf Schätzungen dieser störenden Einflüsse angewiesen: hierdurch wird die *Berechnung der absoluten Werte* der zu messenden Druckkräfte erheblich erschwert und unsicher gemacht.

Während sich die direkten Messungen der einzelnen Werte der auffallenden Energiemengen E , der Absorptionskoeffizienten α und der Drucke p in ihrer gegenseitigen Beziehung im Endresultate unschwer auf 10 Proz. frei von systematischen Fehlern ergeben, bringt die *Berechnung des absoluten Wertes* der Konstante für ein konvergentes Strahlenbündel Unsicherheiten mit sich, welche die von Fitzgerald aufgestellte Beziehung nach der beschriebenen Methode nur auf 30 Proz. genau zu prüfen gestattet. Ich glaubte mich mit dieser Genauigkeit begnügen zu müssen, weil die Frage über die Existenz einer fortführenden Wirkung des Lichtes auf Gase hierbei sicher entschieden werden konnte und weil andererseits der Erzielung einer größeren Genauigkeit sich sehr große experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellen.

II. Die Apparate.

§ 5. Der Druckapparat (Fig. 1) bestand aus einem planpolierten Messingkörper MM von ca. 7 mm Dicke, in welchem der Ausschnitt für den Gasraum G (3×4 mm), die Bohrung für den Stempel und der Ausschnitt für den Balken der Torsionswaage gemacht waren; zwei Glasplatten V_1 und V_2 ,

welche durch etwas Hahnfett an den Metallkörper gekittet und je durch drei Klemmschrauben (welche in der Fig. 2 nicht eingezeichnet sind) festgehalten wurden, schlossen die Ausschnitte luftdicht ab; dem Ausschnitte *G* gegenüber sind die Glasplatten durchbohrt und durch eingekittete *Fluoritfenster* P_1 und F_2 verschlossen, welche mit den Glasplatten planpoliert sind. Der Messingkörper *MM* trägt eine aufgelötete Messingplatte *RR*, auf welcher mit Hahnfett eine Glasglocke *KK* aufgekittet ist; unter dieser Glocke befindet sich die Aufhängevorrichtung des Quarzfadens *QQ*: mit Hilfe der Schraube *D* kann der Quarzfaden gehoben, gesenkt oder gedreht werden; da sich die Schraube *D* auf dem Kreuzsupport *SSPP* befindet, kann der Quarzfaden sowohl parallel zum Strahlenbündel als auch senkrecht zu demselben beliebig verschoben und festgeklemt werden.

Der bewegliche Stempel (Fig. 2, vergrößert dargestellt) war aus *Magnalium* gedreht: bei 4 mm Länge und 2,85 mm

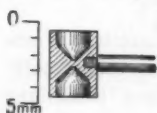


Fig. 2.

Durchmesser wog er $< 0,03$ g; der Aluminiumhebel konnte in den Stempel fest eingeschraubt werden. Dieser *Magnalium*stempel bewegte sich frei in einer zylindrischen Bohrung von 3,25 mm Durchmesser; um die durch den Voltaeffekt bedingten anziehenden Kräfte zu vermeiden, wurde die Bohrung in einer fest in den Messingkörper eingelassenen *Magnaliumhülse* gemacht. Der Balken der Torsionswaage (Fig. 1) trug ein Gegengewicht *Z* und einen Ablesespiegel *A*; er wurde auf den Haken *H* des Quarzfadens aufgehängt. Durch passende Verschiebung des Aufhängepunktes des Quarzfadens konnte der Stempel leicht zentrisch in der Bohrung eingestellt werden.

Durch den mit Siegelack eingekitteten Glashahn W_1 konnte Luft oder das zu untersuchende Gas in den Druckapparat eingeleitet werden und durch den Hahn W_2 in den Abzug entweichen.

Der Fuß *Y* diente zum Anschrauben des Druckapparates an den Beleuchtungsapparat.

§ 6. Der *Beleuchtungsapparat* (Fig. 3, Grundriß) bestand aus einem starken T-förmigen Eisengestell mit Stellschrauben, auf welchem ein horizontaler 1 Amp.-Nernststift *N* befestigt

war; er wurde von der Akkumulatorenbatterie des Instituts gespeist und die Konstanz seiner Strahlung wurde durch eingeschaltete Präzisions-Volt- und Amperemeter kontrolliert. Der vorne versilberte Hohlspiegel S ($r = 12$ cm, $d = 10$ cm) entwarf das vergrößerte Bild des Stiftes auf ein rechteckiges Diaphragma O (2×3 mm); eine 8 mm dicke Fluoritplatte F diente dazu, alle Strahlen zurückzuhalten, welche von den Fluoritifenstern des Druckapparates D merklich absorbiert werden könnten. Aus dem Diaphragma O fielen die Strahlen auf die versilberte Vorderfläche eines Glasprismas P_1 , wurden von dieser nach dem konkaven Silberspiegel S_1 reflektiert und durch diesen zu

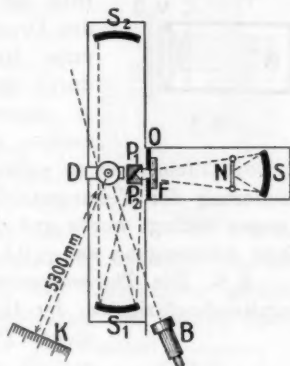


Fig. 3.

einem reellen Diaphragmabilde im Gasraume des Druckapparates D so vereinigt, daß alle Strahlen durch den Gasraum gingen, ohne die Metallwände zu treffen. Durch eine kleine pneumatische Einrichtung (in der Fig. 3 nicht eingezeichnet) konnte der Träger, auf welchem das Prisma P_1 und P_2 befestigt waren, durch Druck auf eine Gummibirne vom Beobachter erschütterungsfrei gehoben werden, so daß das von O kommende Licht die spiegelnde Fläche des Prismas P_2 traf und durch den Spiegel S_2 in der entgegengesetzten Richtung durch den Druckapparat geschickt werden konnte. Die Spiegel S_1 und S_2 hatten je einen Durchmesser von 10 cm und einen Krümmungsradius von 40 cm; die Fassungen für die feine Einstellung der Spiegel S , S_1 und S_2 sowie die der Prismen sind in der Fig. 3 nicht eingezeichnet.

Durch das Beobachtungsfernrohr B und den Planspiegel des Druckapparates wurde die in 5,3 m Entfernung aufgestellte Skala K beobachtet.

§ 7. Die Skala mußte eine sehr starke Beleuchtung besitzen, um längere Beobachtungsreihen ohne Ermüdung des Auges zu gestatten: Es wurde die auf einem undurchsichtig

platinieren Glasstreifen eingerissene Millimeterteilung M (Fig. 4) von hinten durch den Nernststift N und einen Kondensator C beleuchtet, und der Kondensator entwarf das stark vergrößerte Bild des Nernststiftes auf den Spiegel A des Druckapparates; die Beleuchtung war unter diesen Umständen so grell, daß sie durch eine grüne gefärbte Gelatineschicht G in passender Weise geschwächt werden mußte; der Planspiegel ($d = 5$ mm) von



Fig. 4.

C. Zeiss-Jena war so vollkommen, daß die auftretende Verbreiterung der Teilungsstriche nur durch Diffraktionserscheinungen bedingt wurde und die Ablesungen mit Sicherheit und ohne Anstrengung auf $\pm 0,1$ mm gemacht werden konnten.

§ 8. Die *Thermoelemente*, welche zur Messung der Absorptionskoeffizienten der Gase dienten, waren aus 0,02 mm dicken *Platin- und Konstantandrähten* hergestellt, schwarz platiniert und in Ebonitfassungen an dem Druckapparat dauernd befestigt (in Fig. 1 sind sie nicht eingezeichnet). Sie waren nach Poggen-dorf¹⁾ hintereinander geschaltet (Fig. 5) und durch den konstanten Widerstand K (10 Ω) und einen variablen Präzisionswiderstand P geschlossen; als Galvanometer D diente ein d'Arsonvalinstrument.

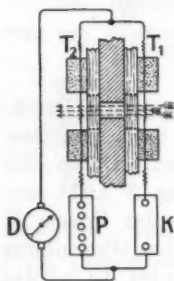


Fig. 5.

Bezeichnen wir mit α den Absorptionskoeffizienten des Gases, durch r den Widerstand des Thermoelementes T_2 und durch R_1 und R_2 die Widerstände des Präzisionsrheostaten P , wenn der Gasraum mit Luft bzw. mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt ist und das Galvanometer D bei Bestrahlung in beiden Fällen auf Null bleibt, so ist

$$\alpha = \frac{R_1 - R_2}{R_2 + r}.$$

§ 9. Das *Kalorimeter* zur Messung der durch den Druckapparat gehenden Energiemenge war demjenigen nachgebildet, welches ich bei meinen früheren Messungen über die Druck-

1) Vgl. J. Bosscha, Pogg. Ann. 94. p. 172. 1855.

kräfte des Lichtes¹⁾ verwendet habe, wobei der Wassermantel durch eine massive Kupferfülle *H* (von 1660 g) (Fig. 6) ersetzt war und der Dampf des zur Vorkühlung des Kalorimeters dienenden Äthers durch eine Pumpe *abgesaugt* wurde; die Kupferhülle war durch Watte und Ebonit vor schroffen Temperaturwechseln geschützt. Der Wasserwert des vorne schwarz platinieren Kupferzylinders *K*, der Thermometerkugel und der Quecksilberfüllung war 6,36 g Wasser; die Temperatur des Kalorimeters und der Hülle wurde mittels zweier identischer in $0,1^\circ$ geteilter Thermometer, welche in entsprechende, mit Quecksilber gefüllte Bohrungen eingetaucht waren, bestimmt; sie wurden durch zwei Fernrohre abgelesen. Das Kalorimeter konnte leicht auf das Gestell des Beleuchtungsapparates dicht hinter dem Druckapparate aufgestellt werden.

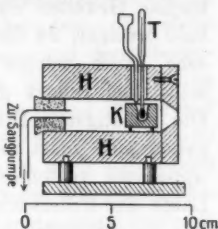


Fig. 6.



Fig. 7.

§ 10. Die Gase: Luft, Methan, Propan, Butan, Äthylen und Acetylen wurden aus Gasometern entnommen, die Kohlensäure und der Wasserstoff aus Kippschen Apparaten. Zur Herstellung von Wasserstoffgemischen diente eine Pipette (Fig. 7) von 500 ccm mit Wasser als Sperrflüssigkeit.

III. Die Vorversuche.

§ 11. Bei der Ausführung der Versuche, die fortführenden Kräfte zu messen, welche das Licht auf Gase ausübt, treten in den Vordergrund die störenden Kräfte, die durch Konvektion hervorgerufen werden: eine kleine Überschlagsrechnung zeigt, daß in einer Gasmasse von wenigen Millimetern Höhe Temperaturdifferenzen von einem Tausendstel Celsiusgrad solche Dichteänderungen hervorrufen können, welche Druckdifferenzen von derselben Größenordnung bedingen, wie die zu messenden fortführenden Kräfte der Strahlung.

1) P. Lebedew, Ann. d. Phys. 6. p. 445. 1901.

Bei dem Druckapparat (Fig. 1) wurden deshalb die Vertikaldimensionen der Gasmasse so klein gewählt, wie es aus praktischen Gründen nur zulässig ist, denn hier wird die Grenze bald erreicht, da die Gasreibung bei abnehmenden Dimensionen sehr rasch wächst und der Wagebalken der Torsionswaage selbst bei relativ großen Richtkräften überaperiodisiert wird. Die günstigsten Dimensionen des Druckapparates (Fig. 1) ergaben sich nach und nach aus einer Reihe von *über zwanzig Apparaten* verschiedener Abmessung und Form, welche im Laufe der Untersuchung gebaut und eingehend geprüft wurden. Um zu ermitteln, inwieweit es möglich ist, mit dem beschriebenen Druckapparat (Fig. 1) die fortführenden Kräfte des Lichtes frei von störenden systematischen Einflüssen zu messen, mußte der Apparat in dieser Beziehung sorgfältig untersucht werden.

§ 12. *Die Wahl der zu untersuchenden Gase.* Als geeignet für die Untersuchungen erwiesen sich *Kohlensäure* (CO_2) und die *Kohlenwasserstoffe*: *Methan* (CH_4), *Äthylen* (C_2H_4), *Acetylen* (C_2H_2) und insbesondere die durch ihre großen Absorptionskoeffizienten ausgezeichneten *Propan* (C_3H_8) und *Normal-Butan* (C_4H_{10}); für die Herstellung der beiden letzten Gase möchte ich auch an dieser Stelle meinem Kollegen Prof. Dr. N. Zelinsky meinen Dank aussprechen. Auf die Untersuchung der anderen Gase wurde verzichtet, da dieselben entweder keine genügende Absorption der verwendeten Strahlen besitzen oder auf den Druckapparat chemisch einwirken konnten.

Bei den langwierigen Vorversuchen, welche der Ausarbeitung einer geeigneten Form des Druckapparates gewidmet waren, wurden für Probemessungen die am leichtesten zu beschaffenden Gase: *Acetylen*, *Kohlensäure* und *Leuchtgas* verwendet; es stellte sich hierbei die merkwürdige Tatsache heraus, daß die Druckkräfte, welche in verschiedenen Druckapparaten gemessen wurden, für *Leuchtgas* kommensurable Werte ergaben, während sie für *Acetylen* und *Kohlensäure* im weiten Bereiche zwischen positiven und negativen Werten schwankten. Der Gedanke lag nahe, dieses Verhalten des Leuchtgases durch *sein viel größeres Wärmeleitvermögen* zu erklären, welches durch die Beimengung von *Wasserstoff* bedingt ist: bei den reinen Gasen (*Acetylen*, *Kohlensäure*) erwärmt

sich die durchstrahlte Gasmasse sehr ungleichmäßig, da die Strahlung hauptsächlich von den zuerst getroffenen Schichten des Gases absorbiert wird und ihre Wärmeabgabe nur gering ist — es treten Dichteänderungen in der Gasmasse auf, welche zu Konvektionsströmen Veranlassung geben, und diese beeinflussen den Stempel des Druckapparates in einer nicht zu übersehenden Weise. Wird einem solchen Gase *Wasserstoff* beigemischt (vgl. weiter unten §§ 16 und 17), so werden sowohl der absolute Wert der Dichte vermindert als auch namentlich die ungleichmäßige Erwärmung durch das hohe Wärmeleitungsvermögen ausgeglichen und schädliche Dichteunterschiede in der Gasmasse vermieden. Nur durch die Anwendung dieses Kunstgriffes ist es möglich geworden, die Druckkräfte des Lichtes auf Gase mit der erforderlichen *Sicherheit* frei von störenden Nebenursachen zu untersuchen; die Messungen mußten deshalb auf *Wasserstoffgemische* der oben aufgezählten Gase beschränkt werden.

§ 13. *Die Genauigkeit der Messung der Ablenkung.* Die Größe der Gasreibung bedingt es, daß man dem Quarzfaden eine nicht zu geringe Richtkraft geben darf; am geeignetsten erwies sich eine Richtkraft, bei welcher das Stempelsystem in Luft etwas überaperiodisiert schwingt und in 30 Sek. ihre Endlage vollkommen erreicht. Die Gasreibung bringt es mit sich, daß im Fernrohr bei 5,3 m Skalenabstand das Skalenbild *vollkommen* ruhig erscheint und dank der optischen Güte des Spiegels und der Lichtstärke der Striche die Ablesung *leicht* und *sicher* auf $\pm 0,1$ Skt. gemacht werden kann; eine langsame Wanderung des Nullpunktes, welche durch langsame Temperaturänderungen des in Watte gehüllten Druckapparates bedingt wird, bringt den praktischen Vorteil mit sich, daß die aufeinander folgenden Ablesungen nicht immer auf dieselbe Stelle der Skala fallen und dadurch systematische Schätzungsfehler der Zehntel wegfallen.

Die zu messenden Größen der Ausschläge lagen zwischen 0,3 und 2,0 Skt.¹⁾ Bei diesen ausnehmend geringen Beträgen

1) Bei Anwendung des Bogenlichtes lassen sich Ausschläge erhalten, welche etwa das Zehnfache betragen; da aber Absorptionsmessungen bei der schwankenden Strahlung des Bogens nicht gemacht werden können, so haben solche Versuche für quantitative Messungen keine Verwendung.

der Ablenkung wurden bei den definitiven Messungen Reihen von 31 Ablesungen, welche in je 30 Sek. aufeinander folgten, gemacht. Wie aus einem ausführlich mitgeteiltem Beobachtungsprotokoll (vgl. w. u. § 20) und der Zusammenstellung der Resultate (vgl. w. u. § 24) hervorgeht, liegt die mittlere Schwankung einer einzelnen Ablesung unter $\pm 0,1$ Skt. und der wahrscheinliche Fehler einer Messungsreihe bleibt unter $\pm 0,05$ Skt.; es lassen sich also diese kleinen Ausschläge mit einer Genauigkeit von mindestens 10 Proz. messen, was für die erstrebte Genauigkeit des Endresultates vollkommen ausreicht.

§ 14. *Die Justierung des Apparates.* Der Druckapparat *D* wurde auf den Beleuchtungsapparat (Fig. 3) aufgeschraubt und die beiden Spiegel S_1 und S_2 so eingestellt, daß das reelle Diaphragmenbild in das Innere des Gasraumes *G* (Fig. 1) fällt, ohne die Wandung des Apparates zu treffen; damit die an den Fluoritfenstern nach Innen reflektierten Strahlen nicht auf den beweglichen Stempel fallen konnten, wurden die Spiegel S_1 und S_2 so aufgestellt, daß der Stempel auf den Verbindungslinien der Enden ihrer Horizontaldurchmesser lag (vgl. Fig. 3); dann bekommen die am Fluorit reflektierten Strahlen eine solche Richtung, daß sie den Stempel nicht treffen können; die optische Achse des Strahlenbündels bildet dann in der Horizontalebene einen Winkel von ca. 7° mit der Achse des Gasraumes.

Der Beleuchtungsapparat wird mittels Stellschrauben so gestellt, daß die obere und die untere Begrenzungsfläche des Gasraumes *G* (Fig. 1) im Druckapparat angenähert horizontal stehen; dann wird bei abgenommener Glasglocke *KK* der Aufhängepunkt des Quarzfadens so lange mittels des Kreuzsupportes verschoben bzw. gesenkt oder gehoben und gedreht, bis der Stempel frei und zentrisch in der Bohrung schwingt; blickt man in der Richtung der Stempelachse auf eine beleuchtete Fläche, so erscheint der Stempel von einem hellen ringförmigen Saume umgeben.

Ist der Apparat mit *Luft* oder *Wasserstoff* gefüllt, so treten bei wechselnder Richtung des Strahlenbündels *keine nachweisbaren $\pm 0,05$ Skt. betragende Ablenkungen* des Stempels auf — ein Beweis, daß keine direkte Beeinflussung des Stempels durch das Strahlenbündel vorliegt.

§ 15. Die Neigung des Gasraumes in der Richtung des Strahlenbündels (Fig. 8) zieht als Folge nach sich, daß die Gasmasse, welche durch die auffallenden Strahlen erwärmt wird und als leichteres Gas in die Höhe strebt, sich im Gasraume zu verschieben beginnt und auf den Stempel des Druckapparates Druckkräfte ausübt. Da die mittlere Erwärmung der Gasmasse von der Richtung der auffallenden Strahlen unabhängig ist, so müssen die auftretenden störenden Druckkräfte für beide Richtungen der Bestrahlung gleich groß und gleich gerichtet sein, sie müssen sich bei den Messungen der Druckkräfte des Lichtes aufheben.



Fig. 8.

Um über den Betrag und die Wirkung solcher Kräfte Aufschluß zu erhalten, wurden Versuche in folgender Weise gemacht: der Druckapparat wurde mit dem zu untersuchenden Gase oder Gasgemische gefüllt und

1. durch einen extra vorgeschobenen Metallschirm konnte das von dem Spiegel S_1 (Fig. 3) kommende Licht abgeblendet und durch Entfernen des Schirmes das Licht von *vorne* in den Gasraum einfallen;

2. durch die pneumatische Hebevorrichtung wurde der Doppelspiegel $P_1 P_2$ gehoben, dauernd fixiert und durch einen extra vorgeschobenen Metallschirm das von S_2 kommende Licht abgeblendet; durch Entfernen des Schirmes konnte das Licht von *hinten* durch den Gasraum gehen;

3. durch Heben und Senken des Doppelspiegels $P_1 P_2$ mit Hilfe der pneumatischen Vorrichtung konnte das Lichtbündel abwechselnd von *vorne* und von *hinten* durch den Gasraum gesandt werden.

In jedem Falle wurden elf hintereinander, in je 30 Sek. folgende Ablesungen gemacht¹⁾ (gegen 31 bei den definitiven Messungen) und die Mittelwerte der Ablenkung, sowie der mittlere Wert der Schwankung einer Beobachtung berechnet.

1) Über die Einzelheiten der Beobachtungen und die Berechnungen vgl. w. u. § 20.

Bei einer gegebenen Neigung des Gasraumes wurden solche Versuchsreihen abwechselnd mit CO_2 (rein), Acetylen (rein), $(0,5 \text{ CO}_2 + 0,5 \text{ H}_2)$ und $(0,5 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0,5 \text{ H}_2)$ gemacht.

Diese Versuchsreihen wurden für fünf verschiedene Beträge der Neigung ausgeführt: zuerst wurde die untere Begrenzung des Gasraumes *angenähert* horizontal gestellt und diese Lage als Nullage bezeichnet. Nach einer Versuchsreihe wurde der Aufhängepunkt des Quarzfadens im Druckapparate (Fig. 1) auf dem Kreuzsupport um einen kleinen Betrag parallel zur Richtung des Strahlenbündels verschoben und durch die Stellschrauben des Beleuchtungsapparates (Fig. 3) der Druckapparat entsprechend geneigt; aus dem Abstände der Stellschrauben und ihrer Ganghöhe wurde der Neigungswinkel berechnet; für diese neue Neigung des Gasraumes wurde dieselbe Versuchsreihe mit vier Gasfüllungen wiederholt.

In der Tab. I sind die gefundenen Resultate zusammengestellt. *N* bedeutet die Ordnungsnummer der Beobachtung

Tabelle I.

N	φ	Gas	1	2	3
			vorne	hinten	vorne/hinten
1	0,0°	CO_2 rein	$-0,85 \pm 0,04$	$+0,95 \pm 0,07$	$+0,25 \pm 0,07$
13	0,2	" "	$-0,15 \pm 0,06$	$+0,35 \pm 0,03$	$+0,25 \pm 0,04$
5	0,4	" "	$+0,65 \pm 0,05$	$-0,55 \pm 0,05$	$+0,20 \pm 0,10$
9	0,7	" "	$+2,45 \pm 0,05$	$-2,25 \pm 0,05$	$+0,15 \pm 0,12$
2	0,0	$0,5 \text{ CO}_2 + 0,5 \text{ H}_2$	$+0,30 \pm 0,05$	$+0,20 \pm 0,10$	$+0,45 \pm 0,08$
14	0,2	" "	$+0,25 \pm 0,02$	$+0,30 \pm 0,08$	$+0,45 \pm 0,08$
6	0,4	" "	$+0,40 \pm 0,05$	$+0,10 \pm 0,05$	$+0,55 \pm 0,06$
10	0,7	" "	$+0,55 \pm 0,07$	$-0,15 \pm 0,08$	$+0,55 \pm 0,05$
3	0,0	C_2H_2 rein	$-0,15 \pm 0,07$	$+1,30 \pm 0,03$	$+1,10 \pm 0,04$
15	0,2	" "	$+0,45 \pm 0,03$	$+0,70 \pm 0,06$	$+1,10 \pm 0,08$
7	0,4	" "	$+1,00 \pm 0,10$	$-0,20 \pm 0,06$	$+0,90 \pm 0,11$
11	0,7	" "	$+2,60 \pm 0,16$	$-1,50 \pm 0,11$	$+1,05 \pm 0,06$
4	0,0	$0,5 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0,5 \text{ H}_2$	$+0,45 \pm 0,06$	$+0,35 \pm 0,07$	$+0,75 \pm 0,04$
16	0,2	" "	$+0,45 \pm 0,07$	$+0,40 \pm 0,06$	$+0,80 \pm 0,07$
8	0,4	" "	$+0,55 \pm 0,07$	$+0,30 \pm 0,08$	$+0,75 \pm 0,04$
12	0,7	" "	$+0,70 \pm 0,07$	$+0,10 \pm 0,07$	$+0,75 \pm 0,10$

und φ den Neigungswinkel. Den Mittelwertwerten der Ablenkungen (in Skalenteilen) sind die mittleren Schwankungen dieser Werte hinzugefügt; das Vorzeichen + bedeutet die Verschiebung der Gasmasse in der Richtung des Strahles, und — die Verschiebung in entgegengesetzter Richtung.

Die Resultate der Tab. I für reine Gase sind in Fig. 9 veranschaulicht: als Abszissen sind die Neigungswinkel, als Ordinaten die Ablenkungen in Skalenteilen aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß erstens selbst bei erheblichen Konvektionsströmungen in reinen Gasen die Differenzen der Ausschläge (3), durch welche die Druckkräfte des Lichtes gemessen werden, nahe konstant bleiben und zweitens, daß die Ausschläge in Wasserstoffgemischen durch vorhandene Neigungen des Gasraumes nicht merklich beeinflußt werden können.

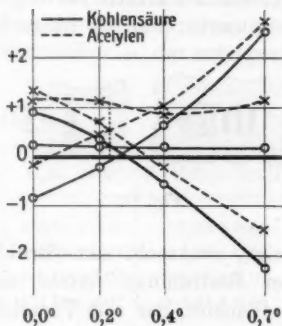


Fig. 9.

Durch Stellschrauben wurde der Beleuchtungsapparat auf ca. $0,2^\circ$ eingestellt und in dieser Stellung für alle weiteren Messungen verwendet.

§ 16. Der Einfluß der Neigung des Gasraumes senkrecht zum Strahlenbündel (Fig. 10) kann erhebliche systematische Fehler bei den Messungen nach sich ziehen, weil die hierbei auftretenden störenden Kräfte mit der Richtung der Bestrahlung ihr Vorzeichen wechseln. Fällt ein Strahlenbündel auf eine absorbierende Gasmasse, so werden vorwiegend die zuerst getroffenen Gasschichten erwärmt — sie wirken als „Lichtfilter“ für die weiter folgenden — und ist der Gasraum so geneigt, wie in Fig. 10, so entsteht eine Strömung des kälteren Gases zu dem Stempel P des Druckapparates — der zu messende Ausschlag wird verringert; dasselbe gilt auch für das Strahlenbündel der von hinten in den Gasraum fällt: die störende Kraft wechselt ihren Angriffs-

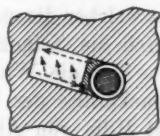


Fig. 10.

punkt mit der Richtung der Bestrahlung und superponiert sich den Druckkräften der letzteren. Hat der Gasraum eine Neigung im entgegengesetzten Sinne, so werden beide Ausschläge vergrößert.

Um die Wirkung dieser ungleichmäßigen Erwärmung auf die Ausschläge des Druckapparates zu untersuchen, wurde der Apparat mit *Luft* gefüllt und die ungleichmäßige Erwärmung derselben dadurch hervorgerufen, daß im Gasraume ein Aluminiumrost (Fig. 11) aufgestellt wurde, dessen Streifen schwarz

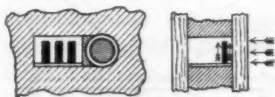


Fig. 11.

platinirt waren: die auffallenden Strahlen erwärmten die Aluminiumstreifen, welche ihre Wärme der umgebenden Luft abgaben; befand sich der Aluminiumrost in der Nähe des Fensters und war der Gasraum (wie Fig. 10 zeigt), senkrecht zum Strahlenbündel etwas geneigt, so wurde bei Bestrahlung immer ein Ausschlag des Druckapparates beobachtet, der sein Vorzeichen mit der Richtung der Neigung änderte: aus Messungen dieser Ausschläge bei verschiedenen Neigungen des Gasraumes konnte immer eine Stellung gefunden werden, bei welcher die Bestrahlung des Aluminiumrostes *keinen* Ausschlag des Druckapparates bedingte. Diese Lage des Gasraumes blieb für verschiedene Formen der Aluminiumroste und für verschiedene Entfernungen derselben von dem Fenster angenähert (auf $\pm 0,5^\circ$) konstant; auf diese Weise konnte dem Gasraume also eine solche Stellung gegeben werden, bei welcher die zu messenden Druckkräfte des Lichtes *nur wenig* durch die Neigung des Gasraumes beeinflußt werden konnten.

Um die Wirkung dieser Neigung auf die Messungen der Druckkräfte des Lichtes zu untersuchen, wurde der Gasraum mit Hilfe von Aluminiumrosten angenähert richtig eingestellt und mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt; elf in je 30 Sek. aufeinander folgende Ablesungen für abwechselnde Durchstrahlung von vorne und von hinten gaben fünf Einzelwerte für die Ablenkung des Stempels, aus welcher der Mittelwert und die mittlere Schwankung einer Ablenkung berechnet wurden. Eine Beobachtungsserie umfaßte die Messungen mit reiner CO_2 , reinem C_2H_2 , ($0,5 \text{ CO}_2 + 0,5 \text{ H}_2$) und ($0,5 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0,5 \text{ H}_2$).

H
auf d
einen
(Fig. 3
Beoba
wonne
nungs
den Al
Das V
in der
gesetz

N	
I	0.
II	0.
IV	0.
III	1.
	a
	D
	schaul

Druck
Neigun
messen
wäre
roste

Hierauf wurde der Aufhängepunkt des Quarzfadens (Fig. 1) auf dem Kreuzsupport senkrecht zur Strahlungsrichtung um einen kleinen Betrag verschoben, der Beleuchtungsapparat (Fig. 3) durch Stellschrauben entsprechend geneigt und die Beobachtungsserie wiederholt. In der Tab. II sind die gewonnenen Resultate zusammengestellt. N bedeutet die Ordnungszahl der Beobachtungsserie, ψ den Neigungswinkel und α den Absorptionskoeffizienten (vgl. w. u. Tab. IV) der Gasfüllung. Das Vorzeichen $+$ entspricht der Verschiebung der Gasmasse in der Richtung des Strahles, das Vorzeichen $-$ der entgegengesetzten Verschiebung.

Tabelle II.

N	ψ	CO_2 rein	$0,5 \text{ CO}_2 + 0,5 \text{ H}_2$	C_2H_2 rein	$0,5 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0,5 \text{ H}_2$
I	$0,0^\circ$	$+2,85 \pm 0,14$	$+0,60 \pm 0,08$	$+2,35 \pm 0,10$	$+0,90 \pm 0,02$
II	$0,4$	$+0,95 \pm 0,05$	$+0,50 \pm 0,08$	$+1,40 \pm 0,06$	$+0,80 \pm 0,12$
IV	$0,6$	$+0,25 \pm 0,04$	$+0,45 \pm 0,08$	$+1,10 \pm 0,08$	$+0,80 \pm 0,07$
III	$1,3$	$-0,75 \pm 0,07$	$+0,40 \pm 0,08$	$+0,30 \pm 0,07$	$+0,65 \pm 0,08$
α		0,0080	0,0055	0,0111	0,0080

Die Resultate der Tab. II sind in der Fig. 12 veranschaulicht. Es ist ersichtlich, daß bei den Messungen der

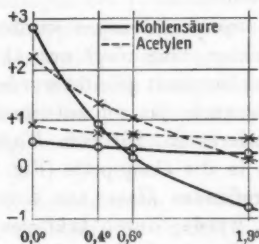


Fig. 12.

Druckkräfte des Lichtes in Wasserstoffgemischen eine geringe Neigung des Gasraumes senkrecht zum Strahlenbündel die zu messende Größe verhältnismäßig wenig beeinflusst; deshalb wäre eine Justierung des Druckapparates mittels Aluminium-rostes ausreichend. Für reine Gase ist das nicht mehr der

Fall und deshalb wurde im folgenden auf die Messungen der Druckkräfte des Lichtes in reinen Gasen verzichtet.

§ 17. Die Versuche mit reinen Gasen bei verschiedenen Neigungen des Gasraumes sind aber sehr gut geeignet, die Justierung des Druckapparates zu erleichtern und die langwierigen Beobachtungen mit Aluminiumrosten zu ersparen, wenn wir den weiter unten experimentell bewiesenen Satz von Fitzgerald, daß die Druckkräfte den Absorptionskoeffizienten proportional sind, vorausgreifen, und den Druckapparat so justieren, daß seine Ausschläge den Absorptionskoeffizienten der reinen Gase *angenähert* proportional werden: bei dieser, sowohl wie auch bei einer merklich davon abweichenden Justierung werden die Messungen der Druckkräfte des Lichtes in *Wasserstoffgemischen frei von erheblichen systematischen Fehlern*.

Auf diese Weise wurde der Druckapparat für die definitiven Messungen justiert und bei $\psi = 0,4^\circ$ dauernd verwendet.

IV. Die Messungen.

§ 18. Eine Messungsreihe bestand aus einer Bestimmung des Absorptionskoeffizienten, einer Reihe von Druckmessungen, einer zweiten Bestimmung des Absorptionskoeffizienten und einer darauf folgenden kalorimetrischen Messung der Strahlungsenergie des Lichtbündels.

§ 19. Die Absorptionsmessungen wurden begonnen, nachdem etwa zehn Minuten lang *Luft* aus einem großen Gasometer durch den Druckapparat geleitet wurde. Während dieser zehn Minuten wurde auch das zu untersuchende Gasgemisch hergestellt, indem zuerst ca. 250 ccm *Wasserstoff* aus einem Kippschen Apparat in die Gaspipette (Fig. 7) eingeleitet und dann mit dem betreffenden Gase aus einem Gasometer bis 500 ccm nachgefüllt wurde; durch kräftiges Schütteln, wobei das Wasser in der Pipette hoch aufspritzte, wurden beide Gase gut gemischt.

Da der Widerstand W (Fig. 5) nur stufenweise um $\pm 0,1 \Omega$ verändert werden konnte, so wurden die Galvanometerablesungen für zwei Beträge des Widerstandes W_1 , und $W_1 \pm 0,1 \Omega$ gemacht, für welche die Ausschläge des Galvanometers entgegengesetzt gerichtet waren, und daraus der kompensierende

Widerstand W_0 berechnet, für welchen der Galvanometerstrom bei Bestrahlung der Thermoelemente Null bleiben müßte.

Solche Bestimmungen wurden sowohl bei der Luftfüllung als auch bei der darauffolgenden Gasfüllung gemacht und hieraus der Absorptionskoeffizient berechnet.

Nachdem die Druckmessungen beendet waren, wurden die kompensierenden Widerstände für die Gasfüllung und die hierauf folgende Luftfüllung bestimmt, und daraus noch einmal der Wert des Absorptionskoeffizienten berechnet.

Die zweimalige Messung des Absorptionskoeffizienten ist durchaus notwendig, weil die beiden Thermoelemente T_1 und T_2 (Fig. 5) sich in verschiedenen Teilen des Strahlenbündels befinden, als von Strahlen getroffen werden, welche *nicht* von derselben Stelle des Nernststiftes kommen: bei der hohen Empfindlichkeit der Messung genügt deshalb schon eine geringe Formänderung oder Korrosion der Oberfläche des Nernststiftes, welche während einer Messungsreihe (ca. 15 Minuten) eintreten kann, um eine merkliche Änderung des Kompensationswiderstandes und mithin einen falschen Wert des Absorptionskoeffizienten nach sich zu ziehen. Bei der zweimaligen Messung kontrollieren sich beide Resultate gegenseitig und die Erfahrung zeigt, daß ihre Abweichungen von den Mittelwerten durchschnittlich unter 10 Proz. bleiben.

Um das Beschlagen der Innenflächen der Fluoritfenster F_1 und F_2 des Druckapparates mit einer Wasserhaut zu vermeiden und die Absorptionsmessungen unbehindert ausführen zu können, perlten sowohl die Luft als auch die Gasgemische vor dem Einleiten in den Druckapparat durch eine wässerige Lösung von ZnCl_2 , welche den Überschuß von Wasserdampf zurückhielt.

§ 20. Die Druckmessungen wurden gemacht, indem jede halbe Minute die Stellung des Stempels abgelesen wurde und hierauf sofort die Richtung des Strahlenbündels mittels der pneumatischen Hebevorrichtung geändert wurde; nach 30 Sek. erfolgte eine neue Ablesung und Änderung der Strahlenrichtung usw. Um den Gang einer solchen Beobachtungsreihe zu illustrieren, möge Tab. III dienen, welche ein Beobachtungsprotokoll (Nr. 8 für $0,5 \text{ CO}_2 + 0,5 \text{ H}_2$) darstellt.

Tabelle III.

Ablesungen		Berechnet		Ablesungen		Berechnet	
Strahlenrichtung		Aus- schlag Skt.	Ab- weichung	Strahlenrichtung		Aus- schlag Skt.	Ab- weichung
vorne	hinten			vorne	hinten		
5,0				6,0			
	5,5	0,50	0,05		6,6	0,60	0,05
5,0					6,6	0,55	0,00
	5,6	0,50	0,05		6,7	0,60	0,05
5,2					6,8	0,65	0,10
	5,9	0,60	0,05		7,0	0,65	0,10
5,4					7,0	0,45	0,10
	6,0	0,60	0,05		7,2	0,55	0,00
5,4							
	6,1	0,50	0,05				
5,6							
	6,2	0,50	0,05				
5,8							
	6,3	0,45	0,10				
5,9							
	6,6	0,65	0,10				

Der Mittelwert der Ablenkung berechnet sich zu

$$0,55 \text{ Skt.} \pm 0,06 \text{ Skt.}$$

Um die Einstellungen des Stempels vor zufälligen Schwankungen zu schützen, war der Druckapparat in Watte eingehüllt und mit einem Metallmantel versehen; vor der Strahlung der Öfen und des Körpers des Beobachters wurde er durch große Metallschirme geschützt: die Wanderung seines Nullpunktes blieb dann immer unter $\pm 0,2$ Skt. pro Minute.

§ 21. Die Energie des Lichtbündels wurde mit dem Kalorimeter (Fig. 6) gemessen, welches unter dem Druckapparate aufgestellt und durch einige Tropfen Äthyläther vorgekühlt war; es wurde das Wachsen sowohl seiner Temperatur als auch die Veränderung der Temperatur des Kupfermantels etwa zehn Minuten lang jede 30 Sekunden abgelesen: die Beobachtungen wurden auf Koordinatenpapier aufgetragen, durch glatte Kurven verbunden und in ihrem Schnittpunkte eine Tangente zu der Kalorimeterkurve gezogen (Fig. 13); hieraus wurde die Temperaturerhöhung T_1 des Kalorimeters in fünf Minuten (etwa $0,40^\circ \text{ C.}$ bis $0,65^\circ \text{ C.}$) abgelesen und dieser Wert

um den Betrag der Temperaturerhöhung t des Kupfermantels (etwa $0,05^\circ$) korrigiert

$$T_0 = T_1 - t.$$

Diese Temperaturerhöhung T_0 konnte auf $\pm 0,02^\circ$ C. bzw. ± 5 Proz. genau gemacht werden.

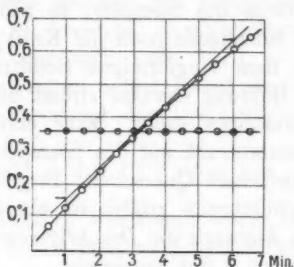


Fig. 13.

Es genügte eine Bestimmung am Schlusse der Versuchsreihe, weil der elektrisch gemessene Energieverbrauch des Nernststiftes während der Versuchsdauer immer bis auf ± 2 Proz. konstant blieb.

V. Berechnung der absoluten Werte.

§ 22. Der absolute Betrag der gemessenen Druckkräfte wurde aus der Richtkraft des Quarzfadens und der Abmessung des Stempelapparates berechnet.

Die Richtkraft wurde wie bei meinen früheren Versuchen (D. L. p. 451) bestimmt, indem der Aufhängehaken des Quarzfadens mit einem Kupferzylinder von $l = 1,20$ cm und $0,020$ g Masse belastet wurde, und die entsprechende Schwingungsdauer ($\tau/2 = 4,3$ Sek.) als auch die Schwingungsdauer des Aufhängehakens ($\tau/2 = 1,9$ Sek.) allein bestimmt. Es berechnet sich die Direktionskraft D des Quarzfadens

$$D = 0,0016 \text{ Dyne cm.}$$

Der Abstand h des Zentrums des Stempels von der Torsionsachse, welcher nach einer früher von mir angegebenen Methode (D. L. p. 450) gemessen wurde, betrug $h = 0,80$ cm. Die Kraft, welche den Stempel angreifen muß, um einen Aus-

schlag von 1 Skt. hervorzurufen, beträgt bei einem Skalenabstande von 5300 Skt.

$$1 \text{ Skt.} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Dyne.}$$

Der Stempel hat einen Durchmesser von 0,285 cm, die Bohrung einen solchen von 0,325 cm. Lastet ein Überdruck auf der einen Fläche des Stempels, so addiert sich zu dem Drucke auf seine Stirnfläche noch die Kraft, welche dadurch entsteht, daß in dem ringförmigen Schlitz zwischen dem Stempel und der Bohrung das Gas strömt und durch Reibung den Stempel mitzuführen sucht. Eine einfache Überlegung zeigt, daß der Gesamtdruck auf den Stempel demjenigen entspricht, welcher auf einen Querschnitt ausgeübt wird, der um die Hälfte der Schlitzbreite größer ist als der des Stempels. Es berechnet sich hiernach die *Druckdifferenz* pro qcm, welche einem Ausschlage von 1 Skt. entspricht

$$1 \text{ Skt.} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ Dynes pro qcm.}$$

Bei dieser Druckmessung ist noch zu berücksichtigen, daß die Druckdifferenz im Gasraum etwas größer ist als die, welche auf dem Stempel lastet, weil das Gas dauernd durch den Schlitz strömt, aus dem Gasraume zum Stempel nachströmen muß und durch Reibung in den beiden Kanälen eine

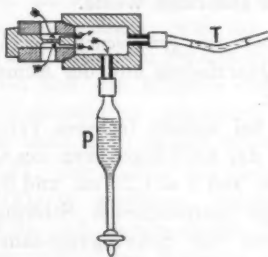


Fig. 14.

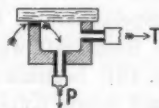


Fig. 15.

Druckverminderung erfährt. Um die Größe der hierdurch bedingten Korrektur zu ermitteln, wurden Reibungsversuche an *Modellen* gemacht: durch tropfenweises Abfließen des Wassers aus der Pipette *P* (Fig. 14) wurde die Luft zwischen den Zylinder und der Bohrung durchgesaugt und die entsprechende

Druckverminderung an der Drucklibelle von Toepler¹⁾ abgelesen. Dieselben Versuche wurden auch mit dem Apparat Fig. 15 wiederholt, welcher das Modell des Kanals zwischen dem Gasraume und dem Stempel darstellt. In beiden Versuchsreihen war das Produkt aus der Druckdifferenz und der Zeitdauer, während welcher ein bestimmtes Volumen Luft durchgesaugt wurde, konstant: das Verhältnis dieser Produkte in beiden Fällen war sehr nahe 25:1 — es folgt hieraus, daß der Druckverlust in jedem Kanal etwa 0,04 beträgt und daß also 1 Skt. Ausschlag der Druckdifferenz im Gasraume entspricht.

$$1 \text{ Skt.} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ Dyne pro qcm.}$$

Bei den definitiven Messungen wurde immer der Doppelausschlag β Skt. beobachtet, welcher der Differenz der Druckkräfte für zwei verschiedene Richtungen des Strahlenbündels entspricht; der Druck P_m pro qcm, welcher einer gegebenen Richtung des Strahlenbündels entspricht, ist demnach

$$P_m = 1,4 \cdot 10^{-6} \cdot \beta \cdot \text{Dynes pro qcm.}$$

Berücksichtigt man die Fehler bei den einzelnen Messungen, welche für die Bestimmung dieser Konstante notwendig sind, so kann man die Annahme machen, daß der angeführte Wert bis auf ± 5 Proz. frei von einem systematischen Fehler ist.

§ 23. Die Berechnung des absoluten Wertes der Druckkräfte nach Fitzgerald aus der Strahlungsenergie und dem Absorptionskoeffizienten läßt sich nicht ohne Schwierigkeiten durchführen, welche durch die geometrischen Verhältnisse bedingt sind — man ist deshalb gezwungen, gewisse vereinfachende Annahmen zu machen, um die Größe der auftretenden Kräfte, wenn auch nur in erster Annäherung, aber doch hinreichend übersichtlich berechnen zu können.

a) Wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, vergrößern wir den berechneten Wert der Druckkräfte um weniger wie 3 Proz., wenn wir von der Neigung der Strahlen in unserem

1) A. Toepler, Wied. Ann. 56. p. 611. 1895.

konvergenten Strahlenbündel absehen und die Rechnung wie für ein Parallelstrahlenbündel ausführen.

b) Die weitaus größte Unsicherheit bei der Berechnung der Druckkräfte wird dadurch bedingt (Fig. 16), daß an verschiedenen Stellen die Gasmasse mit ungleichen Lichtintensitäten durchstrahlt wird und im

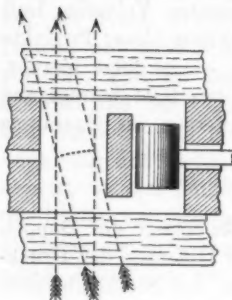


Fig. 16.

Inneren der Gasmasse Strömungen auftreten, welche die maximalen Druckdifferenzen zum Teil ausgleichen. Bei den hier herrschenden außerordentlich komplizierten Verhältnissen läßt sich die resultierende Kraft, welche auf den Stempel des Druckapparates wirkt, kaum berechnen, und man ist deshalb gezwungen, um den gesuchten Druck wenigstens in erster Annäherung zu ermitteln, die Rechnung wie für ein Parallelstrahlenbündel durchzuführen,

welches den ganzen Querschnitt der Gasmasse ($0,30 \text{ cm} \times 0,41 \text{ cm} = 0,123 \text{ qcm}$) überall mit gleicher Intensität durchstrahlt und die Annahme zu machen, daß dieser Mittelwert der Druckdifferenz durch den Stempelapparat gemessen wird. Um über den Gültigkeitsbereich des so vereinfachten Berechnungsverfahrens Aufschluß zu erhalten, habe ich es auch versucht, die möglichen Maximal- bzw. Minimalwerte der Druckkräfte genauer zu berechnen und möchte darauf hinweisen (ohne auf die Einzelheiten dieser umständlichen Rechnungen hier einzugehen), daß das Endresultat der vereinfachten Rechnung nicht über ± 30 Proz. von dem wahren Werte abweichen dürfte.

c) Die mit dem Kalorimeter gemessene Energiemenge des Strahlenbündels ist etwas kleiner als die Energiemenge, welche in den Gasraum fällt, da ein merklicher Teil derselben an dem hinteren Fluoritfenster reflektiert wird. Setzen wir den mittleren Brechungsexponenten des Fluorits mit $n = 1,42$ an, so berechnet sich das Verhältnis der einfallenden Strahlungsenergie zu der kalorimetrisch gemessenen wie $1,06 : 1$. Wenn die beobachtete Temperaturerhöhung T_0 in 5 Min. (300 Sek.) und der Wasserwert des Kalorimeters $W = 6,36 \text{ g}$ Wasser ge-

geben sind, so berechnet sich die pro Sekunde auf die Gasmasse fallende Energiemenge E_0 pro qcm

$$E_0 = \frac{1,06 \cdot 6,86 \cdot 4,18 \cdot 10^7}{300 \cdot 0,123} T_0 \text{ Ergs pro Sek.} = 7,6 \cdot 10^6 \text{ Ergs pro Sek.}$$

d) Die an der hinteren Fensterfläche reflektierten Strahlen (etwa 6 Proz.) üben auf die Gasmasse einen Druck aus, der dem zu messenden entgegenwirkt; da die reflektierten Strahlen nur einen Teil des Gasquerschnittes ausfüllen, ist dieser Gegen-
druck klein und kann vernachlässigt werden.

e) Aus dem gemessenen Absorptionskoeffizienten α und der gemessenen Temperaturerhöhung T_0 des Kalorimeters *berechnet* sich nach Fitzgerald unter Berücksichtigung der gemachten Vereinfachungen a , b und d der absolute Betrag der auftretenden Druckkräfte P_b pro qcm (die Lichtgeschwindigkeit $V = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ gesetzt)

$$P_b = \frac{\alpha E_0}{V} = \frac{7,6 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^{10}} \alpha T_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Dyne pro qcm}$$

mit einer systematischen Abweichung, welche ± 30 Proz. nicht übersteigt.

VI. Die Resultate.

§ 24. In der Tab. IV sind die Resultate der definitiven Messungen zusammengestellt: es bedeutet N die Ordnungsnummer der Beobachtungsreihe, β den gemessenen Doppelausschlag des Druckapparates in Skalenteilen, α den gemessenen Absorptionskoeffizienten und T_0 die gemessene Temperaturerhöhung des Kalorimeters. Unter P_m sind die absoluten Beträge der direkt *gemessenen* Druckkräfte (in Milliontel Dyne pro qcm) nach § 22 und unter P_b die nach Fitzgerald aus α und T_0 nach § 23 *berechneten* Druckkräfte des Lichtes auf die untersuchten Gase angeführt, sowie das Verhältnis $P_m : P_b$ angegeben; dieses letztere Verhältnis müßte konstant sein und nicht wesentlich von der Einheit abweichen.

Die Tab. IV umfaßt 20 Beobachtungsreihen, welche mit vier verschiedenen Nernststiften ausgeführt wurden: dadurch erklären sich die verschiedenen Werte der Strahlungsintensität (T_0) und die der Absorptionskoeffizienten (α) für gleiche Gasgemische.

Tabelle IV.

N		β	α	T_0	$P_m \times 10^{-6}$ Dynen pr. qcm	$P_b \times 10^{-6}$ Dynen pr. qcm	$P_m : P_b$
3	0,5 Methan + 0,5 H ₂	0,65 \pm 0,05	0,0068 \pm 3	0,48	0,91	0,76	1,20
6	" "	0,60 \pm 0,05	0,0057 \pm 0	0,46	0,84	0,66	1,27
20	" "	0,70 \pm 0,05	0,0071 \pm 1	0,55	0,98	0,98	1,00
1	0,5 Propan + 0,5 H ₂	2,05 \pm 0,09	0,0200 \pm 25	0,42	2,86	2,10	1,36
2	" "	1,75 \pm 0,08	0,0175 \pm 0	0,43	2,45	1,89	1,30
11	0,5 Butan + 0,5 H ₂	2,10 \pm 0,07	0,0179 \pm 20	0,48	2,95	2,15	1,37
12	" "	2,00 \pm 0,05	0,0172 \pm 10	0,48	2,80	2,06	1,35
13	" "	3,10 \pm 0,05	0,0189 \pm 19	0,64	4,34	3,08	1,42
15	0,1 Butan + 0,9 H ₂	0,55 \pm 0,08	0,0068 \pm 4	0,55	0,77	0,87	0,88
17	" "	0,70 \pm 0,05	0,0072 \pm 8	0,54	0,98	0,97	1,01
19	" "	0,65 \pm 0,05	0,0067 \pm 1	0,55	0,91	0,93	0,98
4	0,5 Äthylen + 0,5 H ₂	0,60 \pm 0,05	0,0068 \pm 1	0,48	0,84	0,73	1,14
9	" "	0,75 \pm 0,05	0,0075 \pm 4	0,50	1,05	0,94	1,12
16	" "	0,80 \pm 0,05	0,0075 \pm 5	0,55	1,12	1,04	1,08
5	0,5 Acetylen + 0,5 H ₂	0,85 \pm 0,05	0,0080 \pm 1	0,50	1,19	1,00	1,19
10	" "	0,85 \pm 0,05	0,0068 \pm 2	0,49	1,19	0,88	1,43
18	" "	0,70 \pm 0,07	0,0063 \pm 3	0,58	0,98	0,77	1,27
7	0,5 Kohlensäure + 0,5 H ₂	0,55 \pm 0,05	0,0055 \pm 10	0,50	0,77	0,69	1,11
8	" "	0,55 \pm 0,06	0,0061 \pm 0	0,48	0,77	0,73	1,05
14	" "	0,70 \pm 0,05	0,0072 \pm 3	0,51	0,98	0,92	1,06

Aus der Tab. IV folgt, daß für jedes Gasgemisch die Beobachtungsreihen durchschnittlich eine Übereinstimmung innerhalb 10 Proz. zeigen, entsprechend den möglichen Beobachtungsfehlern der einzelnen Messungen. Für verschiedene Gasgemische, bei welchen die Absorptionskoeffizienten wie 1:3 (Methan und Butan) und die Dichten wie 1:4 (Butan) variieren, weisen die Verhältnisse $P_m:P_b$ untereinander Abweichungen auf, welche außerhalb der Beobachtungsfehler liegen und auf geringe, bei diesen ausnehmend schwierigen Versuchen kaum zu vermeidende systematische Fehler in der Justierung des Druckapparates schließen lassen.

§ 25. Die Resultate der Tab. IV lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. *Die Existenz der Druckkräfte des Lichtes auf Gase ist experimentell festgestellt.*
2. *Diese Druckkräfte sind der auffallenden Energiemenge und dem Absorptionskoeffizienten der Gasmasse direkt proportional.*
3. *Innerhalb der bei diesen Versuchen und Berechnungen möglichen Fehler ist die von Fitzgerald aufgestellte Beziehung quantitativ als bewiesen zu betrachten.*

Moskau, Physik. Institut der Univ., im Februar 1910.

(Eingegangen 5. März 1910.)

**7. Über die Charakteristiken
eines mit einer Wehneltkathode versehenen
Geisslerschen Rohres;
von Sydney Marsh.**

(Fellow of University of Wales.)

(Aus der Göttinger Dissertation des Verfassers.)

(Hierzu Taf. XIII, Figg. 1–6.)

§ 1. Einleitung.

Durch die folgenden Untersuchungen soll der Verlauf der Charakteristiken eines mit einer Wehneltkathode versehenen Geisslerschen Rohres bestimmt werden.

Unter der Charakteristik eines Geisslerschen Rohres versteht man eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke im Rohr.

Stromstärke wird als Abszisse, Elektrodenspannung als Ordinate in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufgetragen.

Die folgenden Untersuchungen sind in der Weise ausgeführt, daß die experimentellen Verhältnisse möglichst variiert wurden.

Experimentelles.

§ 2. Die in den Versuchen benutzte Röhre.

Die gebrauchte Röhre war 45 cm lang und 4,8 cm im Durchmesser. Sie war an einem Ende mit einer Scheibenelektrode aus Aluminium, 3,5 cm im Durchmesser und 8 cm vom Ende der Röhre entfernt, versehen; der Zuleitungsdraht war von einer Glasröhre umgeben. Das andere Ende war mit einer Stiftelektrode auch aus Aluminium, 8 cm lang, versehen. In den folgenden Versuchen wurden nur Beobachtungen an der Scheibenelektrode angestellt (vgl. Fig. 1).

Die Wehneltkathode wurde in die Röhre eingeführt vermittelst eines Ansatzrohres *C*. Die Verbindungsstellen wurden alle geblasen. Ein Schliff ist in manchen Hinsichten praktischer, weil man die Kathode dann leicht erneuen kann.

Andererseits aber würde der Schliff wegen der hohen Temperatur leicht ein Springen der Röhre verursachen, oder sich festsetzen; auch würde er nicht luftdicht schließen, wenn er nicht mit Hahnfett geschmiert oder mit Quecksilberdichtung

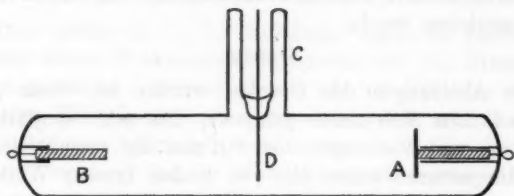


Fig. 1.

versehen wäre. Quecksilberdichtung wurde ausgeschlossen, weil auch Versuche durchgeführt werden sollten mit vollkommenem Ausschluß des Hg-Dampfes. Der Gebrauch von Fett wurde vermieden, weil die Anwesenheit des Fettdampfes in der Röhre leicht zur Bildung organischer Verbindungen führt, wie die teilweise oder vollkommene Schwärzung der Kathode zeigte.

Die Kathode selbst wurde aus einem Platindraht von 0,3 mm Stärke und ca. 17 cm Länge hergestellt, dessen Hälften zu einer Litze von 8,5 cm Länge zusammengedreht waren. Die Enden wurden an dickere, zur Zuleitung dienende Platindrähte geschmiedet. Diese Drähte wurden an dicke Kupferdrähte gelötet. Die letzteren wurden durch einen passenden Widerstand mit Akkumulatoren verbunden, und in dieser Weise die Kathode erhitzt. Die Spannung betrug 10—20 Volt.

Beim Gebrauch großer Stromstärken springt häufig die Einschmelzstelle. Diese Gefahr wird herabgesetzt, indem man ein Stück Platinglas um die beiden dicken Pt-Zuleitungsdrähte unter der Einschmelzstelle herumschmilzt. Diese Glasmasse bietet eine große Oberfläche zur Strahlung, und so waren die Drähte nahe an den Einschmelzstellen viel kühler als zuvor.

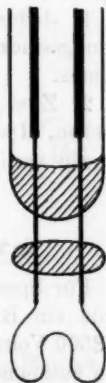


Fig. 2.

Der dünnere doppelt gewundene Pt-Draht wurde in der in Fig. 2 angegebenen Weise gebogen und aufgestellt, mit seiner Ebene möglichst senkrecht zu der Achse des Rohres.

Das Rohr wurde durch eine nach Bestelmeyer konstruierte rotierende Pumpe evakuiert, die von einem kleinen Motor getrieben wurde.

Druck.

Die Ablesungen des Druckes wurden an einem großen McLeodschen Manometer gemacht, das sehr sorgfältig geeicht war, und Messungen bis ,001 mm Hg vermittelte. Die Verbindungsrohre waren alle von großer innerer Weite, der Druck also konnte sich möglichst schnell ausgleichen. Vor das Manometer wurde ein großes Trockenrohr mit P_2O_5 eingeschaltet und infolgedessen war das Gas im Manometer immer ganz trocken.

Spannung.

Die nötige Spannung wurde von zwei Hochspannungsbatterien von je 800 Zellen geliefert. Die ganze Spannung betrug etwa 3200 Volt. Drei Hochspannungswiderstände waren eingeschaltet:

1. Jodcadmiumwiderstand mit 5 U-Rohren mit Verbindungsstücken, um verschiedene Kombinationen zu bekommen.

2. Zwei Drahtwiderstände, je 200000 Ohm, mit Kurbeln versehen. Der Strom im Rohr konnte dadurch zwischen weiten Grenzen variiert werden.

§ 3. Meßinstrumente.

a) Zur Messung der Elektrodenspannung.

Für Spannungen größer als 400 und kleiner als 3200 Volt wurde ein Braunsch'sches Elektrometer gebraucht (Meßbereich 0—3500 Volt). Zwischen 0 und 400 liegen die Teilstriche sehr nahe zusammen und das Elektrometer wurde für Spannungen unter 400 Volt nicht gebraucht. Die Skala war von 100 zu 100 Volt geteilt und erlaubte in ihrem empfindlichsten Teile Ablesungen bis auf 5 Volt. Für Spannungen unter 400 und über 80 Volt wurde ein Kelvin-Multizellular-Quadrantelektrometer (Meßbereich 0—400 Volt) gebraucht.

Für Spannungen unter 80 Volt wurde ein Dolezalek-Binant-Elektrometer benutzt; die zwei Nadelhälften wurden auf ± 20 Volt mit einer Krügerbatterie gehalten.

b) Messungen des Entladungs- und Heizstromes.

Wenn größer als 1—1,8 Milliamp., wurde der Entladungsstrom mit einem Präzisions-Milliamperemeter von Siemens & Halske gemessen. Ströme kleiner als 1,8 Milliamp. wurden mit einem Mikroamperemeter gemessen, das mit dem Präzisionsinstrument verglichen worden war.

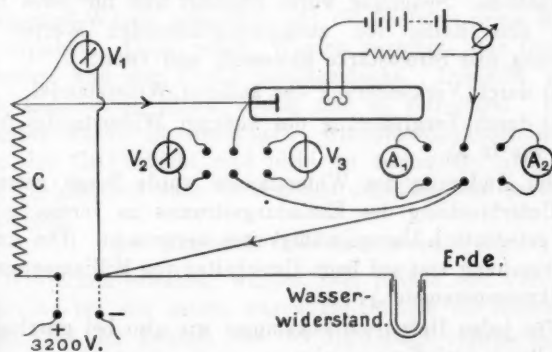
Der Heizstrom für die Wehneltkathode wurde mit einem Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske gemessen.

§ 4. Anordnung der Versuche.

Die Versuche wurden in Luft ausgeführt

- a) bei Anwesenheit von Hg-Dampf und
- b) bei Ausschluß des Hg-Dampfes.

Um Hg-Dampf fernzuhalten, wurde ein U-Rohr zwischen das Entladungsrohr und den übrigen Teil des Apparates



C = Hochspannungswiderstände.

V₁ = Braunsch'sches Elektrometer.

V₂ = Kelvinsches Elektrometer.

V₃ = Dolezaleksches Elektrometer.

A₁ = Milliamperemeter.

A₂ = Mikroamperemeter.

Fig. 3. Das Schema der Schaltung.

(Pumpe, Manometer usw.) eingeschaltet. Dieses Rohr wurde in flüssiger Luft gekühlt; vor Beginn der Versuche wurde

Strom durch das Entladungsrohr geschickt (zwischen A und B), um das an den Elektroden haftende Hg durch Erwärmung wegzutreiben. Das U-Rohr wurde z. B. ca. 18—20 Stunden gekühlt und ein Strom von ca. 15 Milliamp. 4—5 Stunden durch das Rohr geschickt. Die Hauptlinien des Spektrums wurden gemessen und keine Spur von Hg gefunden.

Das Braunsche Elektrometer wurde immer parallel mit der Röhre geschaltet. V_2 und V_3 konnten durch einen Kommutator eingeschaltet werden, ebenso A_1 und A_2 .

Das Verfahren war dasselbe bei Gegenwart von Hg-Dampf wie beim Ausschluß desselben. Messungen der zugehörigen Werte der Entladungsströme und Elektrodenspannungen wurden für verschiedene Drücke und für verschiedene Heizströme in der folgenden Weise ausgeführt.

Für jede Reihe von Versuchen wurde der Druck möglichst konstant gehalten, und verschiedene Heizströme durch die Kathode geschickt. Der Heizstrom wurde stufenweise von 0 bis ca. 8,8 Amp. variiert. Diese obere Grenze konnte nicht wohl überschritten werden wegen der Gefahr des Durchbrennens der Kathode. Spannung wurde angelegt und für jeden Heizstrom eine Reihe von zusammengehörenden Werten von Spannung und Stromstärke gemessen, und zwar

- a) durch Verkleinerung des äußeren Widerstandes,
- b) durch Vergrößerung des äußeren Widerstandes (rückwärts wie in a).

Bei Änderung des Widerstandes wurde Sorge getragen, eine Unterbrechung des Entladungsstromes zu vermeiden, da diese gelegentlich Unregelmäßigkeiten verursacht. (Die einzige Unterbrechung trat auf beim Umschalten von Milliampere- meter zu Mikroampere- meter.)

Für jeden Heizstrom bekommen wir also bei graphischer Darstellung zwei Kurven, eine

- a) bei Verkleinerung des äußeren Widerstandes, die andere
- b) bei Vergrößerung des äußeren Widerstandes. Im allgemeinen sind die Glieder jedes Paares a) und b) von demselben Typus und deshalb wird in den Tabellen und Kurven bloß ein Glied gegeben. Wo Stärkeunterschiede vorkommen, werden a) und b) gegeben.

Der Druck wurde am Anfang, in der Mitte und zum Schluß jeder solchen Doppelbeobachtung abgelesen. Wegen Selbstevakuierung, Erwärmung des Gases usw. war kaum zu erwarten, daß der Druck konstant blieb, aber die Abweichungen sind im allgemeinen nicht groß. Wenn größere Abweichungen eintraten, wurden die Beobachtungen wiederholt. Bei niedrigen Drucken trat oft eine starke Selbstevakuierung ein. Der Druck, der auf jedem Blatt angegeben ist, stellt den Mittelwert aus den Beobachtungen dar, die während der Änderung des Heizstromes gemacht worden sind. Auch die Werte des Heizstromes, die für jede Kurve gegeben sind, sind Mittelwerte, jedoch sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten hier klein.

Die Messungen wurden bei dem verhältnismäßig hohen Druck von 0,8 mm begonnen. Nach dem Schluß der entsprechenden Reihe wählte man einen neuen Druck, und verfuhr in derselben Weise. Der kleinste Druck, bei dem gearbeitet wurde, betrug 0,0006 bis 0,0009 mm Hg.

Ein paar Worte mögen über die Vorbereitung der Oxykathode gesagt werden: Pulverisiertes CaO wurde mit etwas destilliertem Wasser angerührt und die Paste in einem Mörser gut verrieben. Dann wurde Wasser zugefügt, das Gemisch umgerührt und der Draht hineingetaucht. Derselbe wurde durch elektrischen Strom erhitzt und so getrocknet. Dieses Verfahren wurde oft wiederholt. Unregelmäßigkeiten in der Dicke der CaO -Schicht sind nicht zu vermeiden, aber aller Wahrscheinlichkeit nach verursachen dieselben nur sekundäre Wirkungen.

§ 5. Überblick über die Kurven.

Wie schon erwähnt, wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt; bei der ersten waren Hg-Dämpfe im Rohre vorhanden, bei der zweiten war der Hg-Dampf vollständig entfernt. Über die hierbei erhaltenen Charakteristiken soll im folgenden etwas ausführlicher berichtet werden.

Charakteristiken bei Ausschluß von Hg-Dampf (vgl. Taf. XIII).

$$p = 0,8 - 0,82 \text{ mm.}$$

Die Charakteristiken für $i = 0, 3,9, 4,5$ fallen zusammen. Für $i = 5,08$ sind die Kurven a und b gegeben. Dieser Fall

ist nicht so selten. Wenn man durch Verkleinerung des Vorschaltwiderstandes eine fallende Charakteristik erhält, wird bei Vergrößerung des Vorschaltwiderstandes die Kurve im allgemeinen flacher. Bei großen Werten von i gehören alle Charakteristiken zu einem Typus, der ausgezeichnet ist durch Spuren fallender Tendenz für kleinere Werte von i , und eine Tendenz zu konstanter Spannung für größere i .

$$p = 0,33 \text{ mm.}$$

Charakteristiken für $i = 0$ bis $i = 5$ ähnlich. Für $i = 5,8$ ausgeprägte fallende Charakteristik. Für $i > 5,8$ besitzen die Kurven konstante Spannungen für große Werte von S und liegen sehr nahe zusammen.

$$p = 0,095 \text{ mm.}$$

Zwei Typen sind hier sehr scharf definiert. Der eine Typus für Kurven, für welche $i = 0$ bis $5,8$. Dann für $i = 5,8$ fallende Charakteristik. Der andere Typus für $i > 5,08$ — sehr flache Kurven.

$$p = 0,047 - 0,05 \text{ mm.}$$

Kurven sehr steil für $i = 0$ bis $5,1$. Für $i = 5,82$ (a und b) ergibt sich hier ein großer Unterschied, aber nicht mehr eine fallende Charakteristik. Starke Selbstevakuierung hierbei, die den großen Unterschied zwischen a und b vielleicht teilweise erklärt. Für $i = 8,88$ sieht man bei kleinem S einen Abfall in dem Potential, was auch (aber schwächer) bei kleineren Werten von i zu sehen ist.

$$i = 0,013 - 0,017 \text{ mm.}$$

Für $i = 0$ bis $i = 5,08$ Charakteristiken sehr steil. Für $i = 6,95$. Die Spannung zeigt bei $S = 2,5$ einen Wendepunkt und steigt nacher beständig. i noch größer: die Kurven liegen sehr nahe aneinander. Für $i = 8,2$ und $8,88$ sind die Anfangsspannungen größer als die Spannungen für große S .

$$p = 0,0006 \text{ mm.}$$

Man sieht hier wieder eine ausgeprägte Entwicklung der ersten Teile der Kurven für große i . Alle Spuren von konstanter Spannung sind jetzt verloren. Unregelmäßigkeiten sind hier vorhanden, die verschiedenen Kurventypen sind durch die Zeichnung (Taf. XIII) gegeben.

§ 6. Kurze Zusammenfassung der Ähnlichkeiten der Kurven, die bei Anwesenheit bzw. bei Ausschluß von Hg-Dampf im Rohr erhalten wurden.

a) Bei höheren Drucken Tendenz zu konstanter Spannung für große Werte von S . Diese Tendenz wird um so länger beibehalten, je größer der Heizstrom ist. Regelmäßige Änderung des Typus mit wachsendem Heizstrom.

b) Es gibt einen Wert i , für welchen innerhalb gewisser Druckgebiete eine ausgeprägte fallende Charakteristik existiert. Diese Charakteristik trennt die übrigen in zwei Typen — ein Typus mehr oder weniger steil, der andere mehr oder weniger flach. Bei kleineren Drucken gehört die Charakteristik für diesen Wert von i nicht mehr zum fallenden Typus, trennt aber immerhin die Kurven in zwei typisch verschiedene Arten. Bei noch kleineren Drucken geht kein Strom durch für kleinere Werte von i , und für große Werte von i sind die Charakteristiken steil. Jede Spur (oder fast jede Spur) konstanter Spannung selbst bei großem i ist jetzt verschwunden.

Erörterung der Kurven und Versuch einer Erklärung ihrer Eigentümlichkeiten.

Es soll jetzt versucht werden, eine Erklärung der Eigenschaften der Kurven zu geben.

Es ist sofort einleuchtend, daß man hier mit komplizierten Erscheinungen zu tun hat, die einander superponiert sind. Wie ein oberflächlicher Blick auf die Kurven zeigt, stehen die Typen der Entladung in sehr enger Beziehung zu der Heizung der Kathode und zu dem Druck. Die Kathode verliert fortwährend Wärme durch Strahlung, Leitung und Konvektion und wird fortwährend erhitzt durch das Aufprallen positiver Ionen.

Diese Heizung der Kathode durch den Entladungsstrom soll im folgenden „sekundäre Heizung“ genannt werden. Dieselbe ist im höchsten Grade abhängig vom Druck und von dem Kathodenfall.

Man hat also bei der Betrachtung die primäre Heizung der Kathode durch den Strom i in Betracht zu ziehen; die sekundäre Heizung durch S , den Verlust durch Strahlung, Leitung und Konvektion.

Nun ist der Wärmeverlust durch Leitung im Gase fast unabhängig vom Druck, eben wie der durch Strahlung; der vom Druck abhängende Verlust rührt also von Strömungen im Gase her und wird um so größer, je größer der Druck.

§ 7. Charakteristiken bei dem Druck 0,82 mm Quecksilber (Hg-Dampf abgehalten).

Die folgenden Bemerkungen beziehen sich fast nur auf die bei Ausschluß des Hg-Dampfes erhaltenen Resultate.

Für $p = 0,82$ und $i = 0$ ist die Entladung selbständig, der Strom S klein. Die positiven Ionen in der Nähe der Kathode durchlaufen frei den Kathodenfall, ionisieren das Gas an der Kathode; die negativen Elektronen werden in die Gasstrecke getrieben, ionisieren da und erzeugen so die nötigen positiven Ionen, welche sich nach der Kathode hin bewegen.

Man bemerkt keine Änderung in der Charakteristik für $i = 3,9$ Amp. Bei $i = 4,5$ fängt der Draht an zu glühen. Auch wenn die Kathode bis zu sehr schwacher Rotglut erhitzt wird, treten für kleine S noch keine Änderungen auf, die Kurve bleibt zuerst steil. Bei größerem S müssen wir aber die sekundäre Heizung der Kathode mit in Betracht ziehen.

Bei $S = \text{ca. } 1\text{--}2$ Milliamp. wird die Wärme an der Kathode, welche die positiven Ionen bei freiem Durchlaufen des (wahrscheinlich abnormalen) Kathodenfalles¹⁾ erzeugen, sehr beträchtlich und die Kathode wird dadurch merklich heißer.

1) Leider liegen hier Messungen über den Kathodenfall nicht vor, aber man kann eine Schätzung, ob er normal oder anormal ist, leicht bekommen.

H. A. Wilson (Phil. Mag. (6) 4. p. 608. 1902) hat bewiesen, daß die Länge des bedeckten Teiles einer drahtförmigen Kathode, die folgende Beziehung zu Durchmesser, Stromstärke und Druck besitzt, wo

C = Stromstärke in Milliampere,
 d = Durchmesser des Drahtes,
 p = Druck in mm Hg,
 l = Länge in cm des bedeckten Teiles;

$$4 = \frac{C}{l\pi(d + 0,05)p}, \quad d = 0,05 \text{ der Größenordnung nach}$$

$$l = \frac{7C}{0,4 \times 22} \cdot \frac{1}{p \times 0,1} = \frac{7C}{8,8 \times p \times 0,1},$$

Diese Erhöhung der Temperatur veranlaßt die Kathode, selbst negative Elektronen zu emittieren; ihre Anzahl ist verhältnismäßig klein wegen der Beziehung zwischen Temperatur der CaO-Kathode und Elektronenabgabe.

Es gehen nunmehr Elektronen von der Kathode selbst und ihrer Umgebung aus. Die neuen Elektronen durchlaufen frei den Kathodenfall und ionisieren das Gas.

Die positiven Ionen laufen nach der Kathode hin und heizen die Kathode noch mehr. Derselbe Vorgang wiederholt sich immer von neuem.

Es könnte scheinen, daß dadurch ein labiler Zustand bedingt wird. Für jeden Wert des äußeren Hochspannungswiderstandes stellt sich indessen ein stabiles Gleichgewicht her. Denn: der Strom S wird nur so lange größer, bis die Temperatur derjenigen Teile der Kathode, auf welche die positiven Ionen am meisten stoßen, stationär ist — die Wärmezufuhr wird dann gleich dem Verlust durch Konvektion usw.

Durch die sekundäre Heizung wird der Kathodenfall herabgesetzt und daraus kann man sich das Flacherwerden der Kurve, sowie eine beginnende Tendenz zum Fallen sehr wohl erklären.

Für größere Werte von i (bei demselben Druck 0,82) wird die Elektronenabgabe der Kathode selbst immer größer, und um so größer die Erniedrigung des Kathodenfalles. Die Kurve wird daher eine Verschiebung nach unten erfahren.

§ 8. Existenz eines kritischen Heizstromes, Erklärung desselben.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die nach der Ox -Achse konkaven Charakteristiken, in denen wachsender Strom von abnehmender Spannung begleitet wird, bei Heizströmen,

für $C = 1$ Milliamp. bekommen wir

l	p
10 cm/sec	0,8 mm
24 "	0,33 "
80 "	0,1 "
100 "	0,05 "

Die Drahtlänge in dem Versuche war ca. 10 cm. Also bei 1 Milliamp. und Druck 0,8 mm fing der Kathodenfall an anormal zu werden.

die unterhalb eines gewissen „kritischen Wertes“ liegen, nicht erhalten worden sind. Der kritische Wert von i bei vorhandenem Hg-Dampf ist 7,4 Amp., bei abgehaltenem Hg-Dampf 5,8 Amp., er ist nicht derselbe in den Versuchen mit und ohne Anwendung flüssiger Luft. Der Unterschied liegt teilweise sicher an der Erneuerung der CaO-Kathode.

Für Heizströme, welche größer sind als jene kritischen Werte, ist keine Neigung zu fallendem Typus innerhalb der Beobachtungsgrenzen für den Strom S vorhanden. Eine Ausnahme bilden die zwei Kurven bei abgehaltenem Hg-Dampf für die Heizströme 6,5, 6,9; aber die fallende Tendenz ist hier doch sehr schwach. Diese Tatsachen lassen sich leicht erklären. Wie wir gesehen haben, spielt die sekundäre Heizung der Kathode eine große Rolle. Die Heizung wird abhängig vom Druck des Gases und auch von der Spannungsverteilung über die freie Weglänge des positiven Ions. Sei der Spannungsabfall über diese Strecke größer als die Ionisierungsspannung der positiven Ionen, dann wird, je höher der Druck, desto mehr Stoßionisation im Innern des Gases stattfinden, desto größer wird die sekundäre Heizung sein, wenn wir den damit verbundenen größeren Verlust durch Konvektion vernachlässigen. Es sei N die Zahl der von der Kathode abgegebenen Elektronen pro Sekunde. Davon kommt eine Zahl αN zum Stoß im Gase. Die dadurch erzeugten αN positiven Ionen laufen zurück nach der Kathode und heizen sie. α wird ceteris paribus größer mit dem Druck.

Nun betrachten wir die von Wehnelt herrührende Formel, welche die Anzahl der Elektronen, die von einem mit CaO bedeckten Platindraht ausgesandt werden, mit der Temperatur verknüpft. Sie lautet

$$N = a \Theta^{1/2} e^{-\frac{b}{\Theta}}$$

und wird graphisch dargestellt in Fig. 4.

Man sieht sofort, daß für einen Draht, dessen Temperatur durch die Punkte der Abszissen-

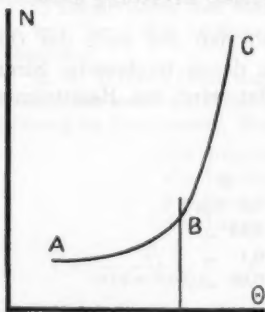


Fig. 4.

achse dargestellt wird, etwa bei der Abszisse von B , eine verhältnismäßig kleine Steigerung der Temperatur von einer starken Vermehrung der Elektronenabgabe begleitet wird.

Bei kleinen Werten von i mit schwach rot glühender Kathode haben wir es mit dem ersten Teil AB der Kurve zu tun. Die Anzahl der aus der Kathode kommenden Elektronen ist klein, und bis S einen Wert (ca. 5 Milliamp.) erreicht, sind die Charakteristiken mehr oder weniger flach. Je größer S , desto größer wird die sekundäre Heizung und um so mehr nähert sich die Temperatur der Kathode der kritischen Temperatur. Die Elektronenabgabe wächst schneller und eine Herabsetzung des Kathodenfalles folgt.

Je näher die primäre Temperatur des Drahtes (Temperatur bestimmt durch i) der kritischen Temperatur kommt, desto ausgeprägter wird der Effekt.

In den Kurven (Hg-Dampf abgehalten), insbesondere für die Drucke 0,33; 0,095 sehen wir eine solche Kurve (vgl. Fig. 5) für 5,8 Amp. Heizstrom.

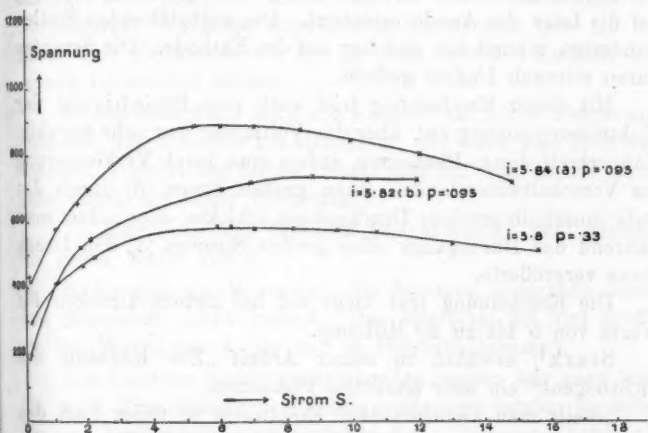


Fig. 5.

Für diesen Heizstrom liegen die Temperaturen des Drahtes nah an dem kritischen Werte, und eine Erhöhung der Temperatur durch Stöße von positiven Ionen wird begleitet von

einer sehr großen Vermehrung der Elektronenabgabe und einer ausgeprägten Erniedrigung der Elektrodenspannung.

Wir sind dabei vom Bereich AB nach Bereich BC der Kurve (Fig. 4) gekommen. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde für noch größere Werte des Entladungsstromes S der Spannungsabfall sich fortsetzen, aber kleiner werden und zuletzt würde die Charakteristik für sehr große S parallel zu Ox laufen, wie diejenigen für größere Werte von i , für welche von Anfang an die Kathode eine Temperatur höher als die kritische besaß.

§ 9. Auftreten weißglühender Stellen an der Kathode, und Beziehung zu der Lichtbogenentladung.

Bei großen Werten von S wurde häufig das Auftreten von weißglühenden Stellen an der Kathode beobachtet. Von diesen weißglühenden Stellen gingen Strahlenbüschel aus und wurden mehr und mehr diffus mit wachsender Entfernung. Die Richtungen dieser Strahlenbüschel waren beliebig in bezug auf die Lage der Anode orientiert. Die weißglühenden Stellen wanderten schnell hin und her auf der Kathode. Die Strahlen waren schwach blaßrot gefärbt.

Mit dieser Erscheinung tritt auch eine Erniedrigung der Elektrodenspannung auf, aber das Voltmeter war sehr unruhig. Man erhielt dieses Phänomen, indem man durch Verkleinerung des Vorschaltwiderstandes einen großen Strom (S) durch das Rohr innerhalb gewisser Druckgebiete schickte, oder indem man während des Durchgangs eines großen Stromes (S) den Druck etwas vergrößerte.

Die Erscheinung trat nicht auf bei kleinen Drucken für Werte von 5 bis zu 20 Milliamp.

Stark¹⁾ erwähnt in seiner Arbeit „Zur Kenntnis des Lichtbogens“ ein sehr ähnliches Phänomen.

„Stellt man zwischen zwei Elektroden in freier Luft den Glimmstrom her und erhöht dann langsam die Stromstärke, so sinkt zunächst die Spannung, gleichzeitig steigt die Temperatur im Zentrum der kathodischen Strombasis. Temperatur der Kathode, Ausdehnung der glühenden Fläche und Strom-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 673—713. 1904.

basis wachsen bei zunehmender Stromstärke noch weiter. Plötzlich aber verschwindet die breite Fläche des negativen Glimmlichtes, der glühende Teil der Oberfläche und die Strombasis schrumpfen zusammen.

Die Strombasis zeigt intensive Weißglut und sendet einen Strahl von Metalldampf aus — das kathodische Lichtbüschel des Lichtbogens. Ähnliche Vorgänge geschehen mit Glimmstrom im Vakuum.“

Zuerst wurde angenommen, daß die Phänomene ganz ähnliche seien, und daß in der Tat die Entladung, wenigstens wenn sie diese Eigentümlichkeiten zeigte, eine Art von Lichtbogenentladung darstellte.

Diese Vermutung mußte aber bei näherer Untersuchung aufgegeben werden; die beiden Phänomene sind nicht ganz parallel. Denn:

1. Das Bogenlicht ist eine selbständige Entladung. Die Kathode wird auf Weißglut gehalten durch die kinetische Energie der positiven Ionen, welche den Kathodenfall frei durchlaufen. Vermöge ihrer hohen Temperatur gibt die Kathode viel Elektronen ab, die im Gase zwischen Kathode und Anode ionisierend wirken.

In unserem Falle wird die Kathode auf hoher Temperatur gehalten durch äußere Einwirkungen, und wenn man diese ausschaltet, erlischt der Strom sofort, oder ein sehr kleiner Strom geht durch bei hoher Spannung.

2. Jede Spur von fallender Charakteristik geht verloren für große Werte von i .

3. Es gibt ein Minimum¹⁾ des Stromes, unterhalb dessen das Bogenlicht nicht brennt. Das Minimum ist viel größer als die Werte von S , die hier in Betracht kommen.

Die Existenz dieser weißglühenden Stellen war ganz labil. Oft nach Einschalten des Entladungsstromes setzten sie sofort ein, um kurz nachher zu verschwinden. Zuweilen blieben sie, und um ein Durchbrennen der Kathode zu vermeiden, wurde entweder S kleiner oder i größer gemacht, oder der Druck verkleinert.

1) Malcolm u. Simon, Physik. Zeitschr.

Die Existenz dieser Stellen kann man einfach in der folgenden Weise erklären.

Die Konzentration auf diesen Punkten wird verursacht durch eine starke lokale Heizung. Einmal können diese Stellen Endpunkte der Bahnen der positiven Ionen sein, oder wegen Unregelmäßigkeiten in der Dicke kann die CaO -Schicht hier heißer sein als an anderen Stellen. Bei Drahttemperaturen, die im allgemeinen unter der kritischen Temperatur liegen, würde es möglich sein, daß eine fortschreitende Lokalheizung einsetzt und diese Punkte würden fast wie negative Krater aussehen.

Wenn die Kathodentemperatur höher ist als die kritische Temperatur, emittiert jede Stelle der Kathode viele Elektronen und der Kathodenfall wird so stark herabgesetzt, daß die Tendenz zu fortschreitender Lokalheizung nicht mehr vorhanden ist.

§ 10. Kritischer Heizstrom und Beziehung zum Druck.

An den Charakteristiken, welche sich auf einen von Hg-Dampf befreiten Gasraum beziehen, sieht man, daß der Heizstrom = 5,8 Amp., welcher der kritische Strom genannt worden war, nicht bei allen Drucken in demselben Grad wirksam wird. Seine Wirksamkeit tritt am stärksten bei Drucken 0,83; 0,33; 0,1 mm auf, ist schwächer für Druck 0,05, und verschwindet bei sehr kleinem Drucke. Der Grund ist nicht schwer zu finden.

Wie wir erwähnt haben, wird die sekundäre Heizung der Kathode (genügende Elektrodenspannung vorausgesetzt) größer mit wachsendem Drucke. Zugleich wird aber auch der Wärmeverlust größer und es ist daher einleuchtend, daß die sekundäre Heizung der Kathode vorzugsweise in einem gewissen Druckgebiet wirksam wird.

Sekundäre Heizung + primäre Heizung der Kathode erhöht bei einem Strom von 5,8 Amp. die Temperatur innerhalb dieses Druckgebietes über die kritische Temperatur. Man würde also erwarten, daß ein Maximum des Effekts der sekundären Heizung für einen gewissen Druck eintritt, daß der Effekt schwächer wird, wenn man von diesem Druck aus nach

größeren oder kleineren Drucken geht. In der Tat kommt dies vor. Das Maximum des Effekts für den Heizstrom 5,8 Amp. tritt bei den Drucken 0,33 und 0,095 ein, und für größere und kleinere Drucke sieht man sofort eine Verringerung des Effekts. Bei höheren Vakua würde die sekundäre Heizung schwach sein. Man würde jetzt denken, eine ähnliche Kurve bei einem höheren Werte des Heizstromes zu bekommen (bei einem Werte, der immer noch nicht groß genug, um die Kathode über die kritische Temperatur zu bringen).

Die Elektronenabgabe würde größer sein, es würde mehr Stoßionisation im Gase stattfinden und mehr positive Ionen würden nach der Kathode hin getrieben, so daß hier primäre Heizung + sekundäre Heizung (für mittlere Werte von S) genügen würde, um die Kathode über die kritische Temperatur zu bringen. Die folgende Tatsache stützt vielleicht diese Annahme.

Für $p = 0,04$ ca., $i = 6,48$ Amp. war es unmöglich, die Charakteristik zu bestimmen wegen der Unruhe des Voltmeters, während für $i = 5,8$ und $i = 6,9$ Amp. ganz stabile Werte erhalten wurden, die zwei ganz verschiedene Typen von Charakteristiken gaben. Die Temperatur der Kathode mag so nahe an der kritischen Temperatur gewesen sein, daß selbst bei kleinem Werte von S kleine Schwankungen der Stromstärke die Kathode für einen Moment veranlaßten, eine Menge von Elektronen abzugeben, welche eine starke Erniedrigung des Kathodenfalles zur Folge hatte; im nächsten Moment trat dann wieder eine Entladung mit großer Spannung ein.

Wir mögen uns die Sache so vorstellen: Für Temperaturen bis zu der kritischen Temperatur (und innerhalb bestimmter Druckgebiete) ist die selbständige Entladung der wichtige Faktor; das zeigt die verhältnismäßig hohe Elektrodenspannung.

Für Temperaturen, welche höher als die kritische Temperatur sind, wird die Elektronenabgabe der wichtige Faktor, begleitet von einer verhältnismäßig kleinen Spannung. In dem ersten Fall ist der Kathodenfall groß genug, daß die positiven Ionen das Gas in der Gasschicht nächst der Kathode ionisieren können; im zweiten Fall ist der Kathodenfall zu klein, um dieses zu bewirken, und die positiven Ionen unterstützen

nur durch die Temperaturerhöhung der Kathode die Elektrisierung durch die von dieser ausgehenden Elektronen.

§ 11. Beziehung zwischen „Sättigungsspannung“, Heizstromstärke und Druck.

Man sieht aus den Kurven (Hg-Dampf abgehalten), daß für große Werte von i , die konstanten Spannungen, zu welchen die Entladung für einen bestimmten Heizstrom strebt, mit sinkendem Druck kleiner werden, wie aus der nachstehenden Tab. I zu sehen ist.

Tabelle I.

i	p	Volt
6,94	0,82	520
6,95	0,33	305
6,9	0,096	203
6,9	0,050	305
7,5	0,082	480
7,52	0,35	254
7,5	0,095	162
7,57	0,049	165
7,85	0,014	155
8,1	0,82	400
8,0	0,33	238
8,02	0,095	150
8,12	0,047	137
8,2	0,015	129
8,55	0,81	350
8,66	0,33	219
8,69	0,095	130
8,89	0,047	113
8,8	0,015	120

Die Werte sind graphisch dargestellt in den Kurven A, Fig. 6.

Diese zeigen, daß eine fast lineare Beziehung zwischen Sättigungsspannung und Druck für Werte von p zwischen 0,8

und 0,09 mm existiert. Von $p = 0,09$ an findet diese Beziehung nicht mehr statt. Die mittlere freie Weglänge der negativen

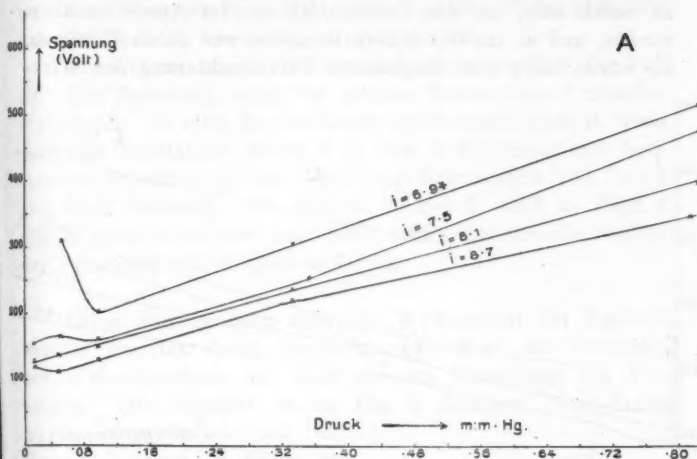


Fig. 6.

Elektronen für $p = 0,09$ ist von derselben Größenordnung, wie der Abstand der Kathode vom Rohr.

§ 12. Betrachtung der Kurven für hohes Vakuum.

Wenn das Vakuum so weit fortgeschritten ist, daß die mittlere freie Weglänge des Elektrons von derselben Größenordnung wie die Dimensionen des Rohres wird (vergleichbar auch mit dem Abstand zwischen Kathode und Anode), so wird die Ionisation im Gase mehr und mehr ein verschwindender Faktor, und man würde eine Änderung des Typus der Charakteristiken erwarten. (Für $p = 0,005$ ist λ_m ¹⁾ für Elektronen gleich ca. 8 cm.) Ziehen wir aber das Maxwell'sche Verteilungsgesetz in Betracht, so gibt es einen großen Prozentsatz von Elektronen, welche eine kürzere freie Weglänge besitzen als λ_m , und Ionisation durch diese ist im Gase möglich.

1) λ_m = mittlere freie Weglänge.

Die anderen fallen auf die Anode, und angenommen, daß sie sekundäre Kathodenstrahlen erzeugen können, würden diese zu weich sein, um den Potentialfall an der Anode zu überwinden, und so ins Gas hinein zu gehen und da zu ionisieren. Es würde dann eine langsamere Verschlechterung der Wirk-

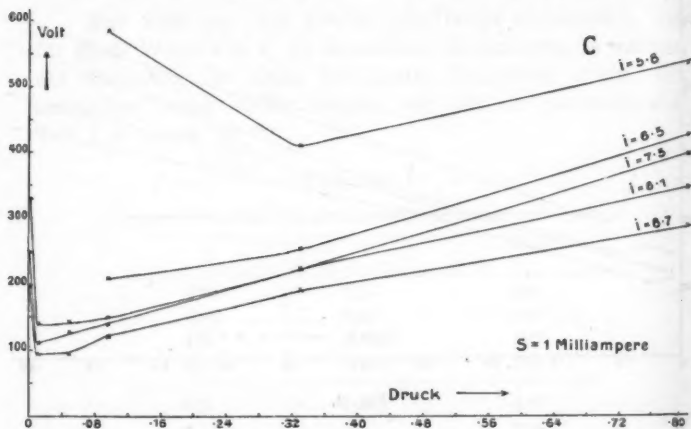


Fig. 7.

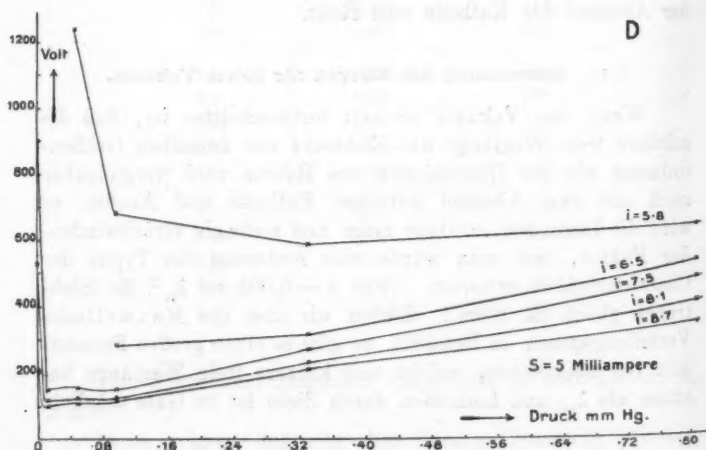


Fig. 8.

samkeit der Kathode einsetzen in dem Sinne, daß die Stoßionisation mit steigendem Vakuum immer schwächer würde und der Strom würde zuletzt allein von den Elektronen, die aus der Kathode kommen, getragen werden.

Die Kurven zeigen deutlich, daß dieses wirklich der Fall ist. Die Spannung steigt bei großen Werten von S ziemlich schnell an. Es wird das auch sehr anschaulich gemacht, wenn man für konstanten Strom S (1 bzw. 5 Milliamp.) und konstanten Heizstrom (i) die Werte von Spannungen und Druck graphisch darstellt. Die Kurven C und D sind in Figg. 7 und 8 gezeichnet, und man sieht sofort das schnelle Steigen der Spannung mit sinkendem Druck.

Diese Bemerkungen über die Wirksamkeit der Kathode werden gestützt durch Beobachtungen über das Verhalten der Wehneltkathode bei einer anderen Anordnung des Versuches. Der Apparat ist in Fig. 9 skizziert. Der Strom wurde eingeschaltet und die Pumpe langsam in Gang gesetzt. Bei Drucken zwischen 0,0002 und 0,0008 ging die Entladung ganz plötzlich über von einer mit großem Strom und kleiner Elektrodenspannung zu einer, wo die Spannung sehr groß wird (fast 3000—3200 Volt) und der Strom sehr klein. Auch eine starke Erhöhung des Heizstromes vermag keinen großen Strom durch das Rohr zu schicken. Nach Abstellung der Pumpe und Ausschaltung der Entladung ging einige Zeit darauf bei Wiedereinschaltung ein großer Strom bei kleiner Spannung durch. Das Vakuum hat sich in dieser Zeit verschlechtert. Derselbe Vorgang wurde beliebig oft wiederholt. Die Kathode war erneuert, um sicher zu gehen, daß nicht durch die Beschaffenheit der Kathode ein Fehler bedingt war.

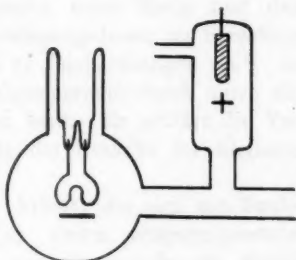


Fig. 9.

Dasselbe Phänomen trat ein, wenn ein Rohr, das in Verbindung mit dem Apparat war, und etwas Kokosnußkohle

enthielt, in flüssiger Luft gekühlt wurde (die Kohle war stark unter Vakuum erhitzt worden, die abgegebenen Gase wurden weggepumpt).

Die Entladung mit großem Strom hörte auf, sobald das Vakuum sehr hoch wurde und erschien nur wieder nach Entwicklung von Sauerstoff. Nur wenn sich die Kohle sozusagen mit Gas gesättigt hatte, so daß ein dauernder Druck von ca. 0,001 mm vorhanden war, wurde es möglich, eine Entladung mit großem Strom zu bekommen.

Im höchsten Vakuum würden wir daher einen Strom gleich $N_0 e$ bekommen, wo N_0 = Elektronenabgabe pro Sekunde, e = Ladung eines Elektrons. Dieser ist Sättigungsstrom und die Entladung rein unselbständig.

(Eingegangen 18. Januar 1910.)



**8. Elektrische Eigenschwingungen
von Drahtspulen mit verschiedenen Kernen;
von Karl Bangert.**

(Mitteilung aus dem Kaiserlichen Telegraphen-Versuchsamt.)

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Versuchsanordnung. a) Der Meßkreis. b) Spulenberechnung. — § 3. Spulen mit Metallzylindern. — § 4. Spulen auf Preßspanzylindern. — § 5. Ergebnisse.

§ 1. Einleitung.

In einer Arbeit über die Konstruktion von Teslatransformatoren hat P. Drude¹⁾ Formeln und Tabellen angegeben, die gestatten aus den Abmessungen einer Spule und dem Stoff des Spulenkernes, die Schwingungsdauer zu berechnen. Auch für einen Metallkern gibt er Beobachtungen an.²⁾ An einer Spule zeigt er, daß die Eigenperiode durch einen eingeführten Messingzylinder kleiner wird. Er erklärt die Verkleinerung der Selbstinduktion für die Ursache der kleineren Eigenperiode.

J. Sachs³⁾ kommt in einer Arbeit, die sich mit Spulen auf Metallkernen beschäftigt, zu einem entgegengesetzten Resultat. Er fand bei Spulen mit eingeschobenem Metallzylinder eine Vergrößerung der Eigenwelle. Eine Erklärung des scheinbaren Widerspruchs mit der Beobachtung von Drude gibt Sachs nicht.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß man je nach den Verhältnissen im wesentlichen die Kapazität einer Spule vergrößern oder die Selbstinduktion verkleinern kann und daß je nachdem ein Metallkern eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Eigenschwingung hervorbringt.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 293. 1902.

2) P. Drude, l. c. p. 307.

3) J. Sachs, Ann. d. Phys. 22. p. 310. 1907.

§ 2. Versuchsanordnung.

a) *Der Meßkreis.* Es wurden Spulen mit Poulsenschwingungen erregt. Die Anordnung (Fig. 1) bestand aus der Poulsenlampe *P*, der Selbstinduktionsspule *L* und einem Drehkondensator *C* (nach Koepsel). Die Lampe war in die Mitte

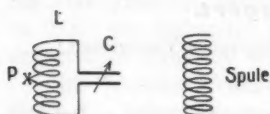


Fig. 1.

der Spule eingeschaltet und war ein Modell, wie es von Kiebitz¹⁾ zu Versuchszwecken angegeben ist. Betrieben wurde die Lampe mit 220 Volt Gleichstrom. Die Gleichstromspannung am Flammenbogen betrug bei allen Versuchen

70 Volt. Die Anordnung wurde mit dem Hahnemannschen Wellenmesser²⁾ geeicht.

b) *Spulen.* Mit Hilfe dieser geschlossenen Schwingungskreise wurden Spulen in so loser magnetischer Koppelung erregt, daß die Resonanz mit dem Primärkreise eben noch an dem Aufleuchten einer Heliumröhre erkannt werden konnte. Eine meßbare Beeinflussung durch die angelegte Heliumröhre findet bei der Größe der benutzten Spulen nicht statt.³⁾ Die Spulen wurden freischwebend aufgehängt oder von dünnen Ebonitstützen über der Tischplatte gehalten, da die Unterlage eine merkliche Änderung der Eigenschwingung hervorruft.

Die Drudesche Formel zur Berechnung von Spulen mit einer Drahtlage lautet: $\lambda/2 = f \cdot l$, wo l die Drahtlänge bedeutet. Den Faktor f hat Drude für verschiedene Wicklungsarten empirisch bestimmt und in Tabellen zusammengestellt.⁴⁾ Die Bestimmungen von f sind ausgeführt für Wellenlängen bis zu 24 m. Daß die Werte von f auch für andere Wellenbereiche gelten, ist zu erwarten, was auch Drude⁵⁾ selbst ausspricht, da nach Abraham⁶⁾ „die Periode der Eigenschwingung geo-

1) F. Kiebitz, *Elektrotechn. Zeitschr.* 30. p. 20. 1909. Über Messungen mit dieser Lampe vgl. C. Fischer, *Ann. d. Phys.* 28. p. 58. 1909.

2) E. Nesper, *Jahrb. f. drahtl. Telegr.* 1. p. 112. 1908.

3) P. Drude, *l. c.* p. 297.

4) P. Drude, *l. c.* p. 322–323.

5) P. Drude, *l. c.* p. 302.

6) M. Abraham, *Wied. Ann.* 66. p. 442. 1898.

metrisch ähnlicher Systeme der Länge entsprechender Strecken proportional ist¹⁾

An zwei Beispielen möge dies gezeigt werden.

Eine kernlose Spule²⁾ aus 0,3 mm starkem Kupferdraht (doppelte Seidenbespinnung), deren Höhe $h = 36,3$ cm und deren Durchmesser $2r = 17,2$ cm betrug, berechnete sich zu $\lambda/2 = 485$ m. Mit Poulsenschwingungen gemessen wurde $\lambda = 990$ m. Diese Spule sei im folgenden mit I bezeichnet. Eine andere kernlose Spule (II) aus 0,5 mm starkem Draht hatte die Abmessungen $h = 25,5$ cm; $2r = 25,5$ cm; sie ergab als berechnetes $\lambda = 830$ m, als gemessenes $\lambda = 842$ m. Außerdem wurde noch eine besonders flache Spule III auf einem Preßspanzylinder benutzt; $h/2r = 0,25$; ihre Eigenschwingung betrug $\lambda = 522$ m.

§ 3. Spulen mit Metallzylindern.

Durch diese Spulen sollten zunächst ungefähr die Verhältnisse hergestellt werden, mit denen Drude und Sachs beobachtet hatten. Drude hatte eine flache Spule benutzt, deren $h:2r$ ungefähr 0,3 war; Sachs benutzte Spulen, deren $h:2r$ ungefähr 1,5 betrug. Demgemäß wurden die Spulen I und III mit dem Meßkreis erregt und bequem passende Zinkzylinder von gleicher Höhe in sie hineingesteckt. Es ergab sich:

Spule	$\frac{h}{2r}$	ohne Zylinder	mit Zylinder
I	2,08	$\lambda = 990$ m	$\lambda = 1140$ m
III	0,25	$\lambda = 522$ m	$\lambda = 417$ m

Im letzten Falle mußte die Spule dem Primärkreis genähert werden, um ein Aufleuchten der Heliumröhre zu er-

1) Vgl. auch die Berechnung einer Spule von 5000 m Eigenschwingung bei F. Kiebitz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 12. p. 99. 1910.

2) Ein bequemes Verfahren zur Herstellung von kernlosen Spulen ist von F. Kiebitz angegeben worden. Elektrotechn. Zeitschr. 30. p. 24. 1909.

halten. Für den Fall der flachen Spule III trifft die Erklärung Drudes zu. Man kann die Länge der Eigenwelle der hohen Spule I auch verkleinern, wenn man in sie nur einen schmalen Ring (1 cm breites Zinkband zum Ringe geschlossen) hineinsteckt. Wird dieser bis zur Mitte in die Spule eingeführt, so sinkt die Eigenschwingung von 990 m auf 970 m. Der schmale Zinkring beeinflusst im wesentlichen nur das *magnetische* Feld der Spule und verringert die Selbstinduktion. Hingegen tritt im Falle des hohen geschlossenen Zinkzylinders eine wesentliche Beeinflussung des *elektrischen* Feldes auf, die einer Vergrößerung der Spulenkapazität entspricht. Man kann nun den Metallzylinder in geeigneter Weise so unterteilen, daß er im wesentlichen entweder nur das magnetische Feld beeinflusst (Drudescher Fall) oder nur das elektrische Feld (Sachsscher Fall). Den ersten Fall erreicht man, wenn man den senkrechten Metallzylinder durch Horizontalschnitte in eine Anzahl von geschlossenen Ringen teilt; den zweiten Fall erreicht man durch Vertikalschnitte durch die Mantelfläche.

Auf zwei Preßspanzylindern von 10 cm Durchmesser und 30 cm Höhe (Fig. 2a) wurden 1 cm breite, 0,025 cm dicke

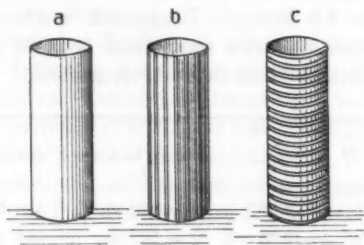


Fig. 2.

Kupferstreifen befestigt; auf dem einen 16 Streifen vertikal im Abstand von etwa 1 cm (Fig. 2b); auf dem anderen 16 Horizontalstreifen, einzeln zu Ringen geschlossen, ebenfalls in etwa 1 cm Abstand voneinander (Fig. 2c). Der Preßspanzylinder allein ohne Bänder erhöht die Wellenlänge um 6 bis 7 m. Diese unterteilten Zylinder wurden in eine große Zahl von Spulen eingeführt; *stets ergab der Zylinder mit den Vertikal-*

bündern eine Vergrößerung und der Zylinder mit den geschlossenen Ringen eine Verkleinerung der Eigenwelle. Z. B.

Spule I:	ohne Kern	$\lambda = 990$ m
	mit „	$\lambda = 1106$ „
	mit ≡ „	$\lambda = 890$ „

Eine andere Spule, die in Viertelwellenlänge schwang (unteres Ende geerdet), ergab:

Spule	ohne Kern	$\lambda = 930$ m
	mit „	$\lambda = 1083$ „
	mit ≡ „	$\lambda = 803$ „

Der Kern mit den Horizontalringen bringt *immer* eine Verkleinerung der Eigenwellenlänge zustande, wie die Spule auch beschaffen sein mag; der in Vertikalstreifen unterteilte Kern hat immer eine Vergrößerung zur Folge. Z. B. auch bei der ganz flachen und sehr breiten Spule III ($h = 7,4$ cm; $2r = 30$ cm). Natürlich werden für jede Spule mit *geschlossenem* Zylinder beide Fälle eintreten, je nachdem Verkleinerung der Selbstinduktion oder Vergrößerung der Kapazität überwiegt; es kann auch der Fall eintreten, daß sich beide Wirkungen gerade kompensieren. Z. B. bei der Spule II, deren $h = 25,5$ cm und $2r = 25,5$ cm war, bringt ein Zinkzylinder von gleicher Höhe und 12 cm Durchmesser diesen letzten Fall hervor; die Eigenschwingung der Spule ist mit und ohne Zylinder dieselbe. Zylinder von größerem Durchmesser *verkleinern* noch die Eigenschwingung dieser Spule im Höchsthalle um 100 m.

§ 4. Spulen auf Preßspanzylindern.

Dielektrizitätskonstante von Preßspan. Preßspan wird neuerdings häufig als Spulenmaterial verwandt. Solche Spulen haben eine höhere Eigenschwingung als mit Luftkern. Dies gab Veranlassung, die Dielektrizitätskonstante dieses Materiales zu bestimmen. Es geschah dies nach einer von Kiebitz angegebenen Substitutionsmethode.¹⁾ Mit der in § 2 angegebenen Poulsenanordnung (I in Fig. 3) wurde ein geschlossener Schwingungskreis II magnetisch gekoppelt, bestehend aus Spule L

1) F. Kiebitz, Elektrotechn. Zeitschr. 30. p. 22. 1909.

und einem geeichten Drehkondensator C . Um die Resonanz festzustellen, war in die Mitte der Spule L ein kleines Hitzdrahtinstrument H eingeschaltet. Parallel an C wurde dann ein kleiner Plattenkondensator angeschlossen, einmal mit einer Preßspanzwischenlage als Dielektrikum, dann ohne diese mit demselben Luftabstand. Jedesmal wurde der Kreis II in Resonanz mit dem Kreis I gebracht durch Verstellen des Drehkondensators. Das Verhältnis der

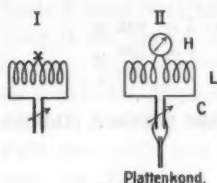


Fig. 3.

Einstellungen des Kondensators C gibt die Dielektrizitätskonstante des Preßspanes. Sie wurde auf diese Weise zu 2,54—2,58 bestimmt.

Drude hat die Dielektrizitätskonstante von Ebonit für schnelle Schwingungen zu 2,79 bestimmt. Obgleich er besondere Werte von f für Spulen auf Preßspanzylindern nicht angibt, kann man demnach zur Spulenberechnung den Wert f für Ebonitzylinder einsetzen; denn die Genauigkeit der Drudeschen Faktoren f beträgt nur 1 Proz., die der Bestimmung mit den technischen Wellenmessern 2 Proz. Es möge dies an der in § 2, b) zuletzt erwähnten Preßspanspule III gezeigt werden. Ihre Daten sind: $h = 7,4$ cm, $2r = 30$ cm, Windungszahl $n = 124$; $g/\delta = 1,2$. Die halbe Wellenlänge berechnet sich mit dem Wert f für Ebonit (Preßspan) zu 255 m. Mit Poulsenschwingungen wurde $\lambda/2$ zu 261 m gemessen.

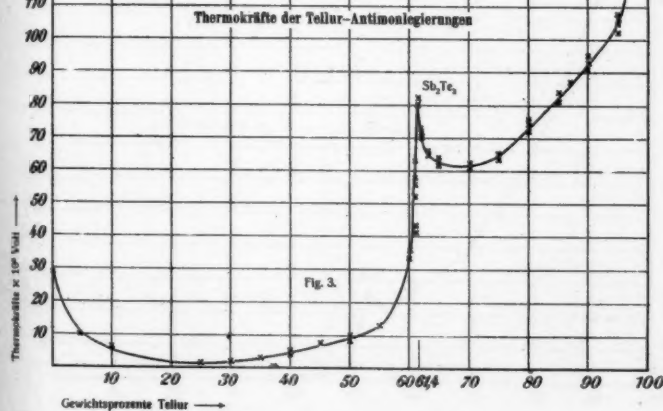
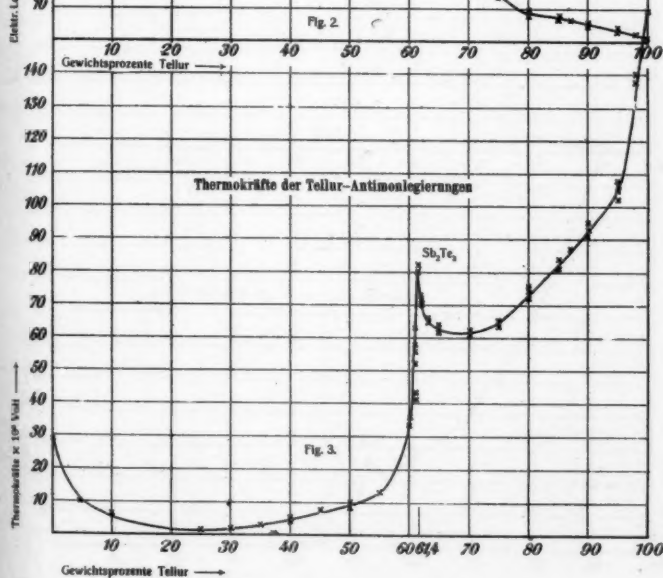
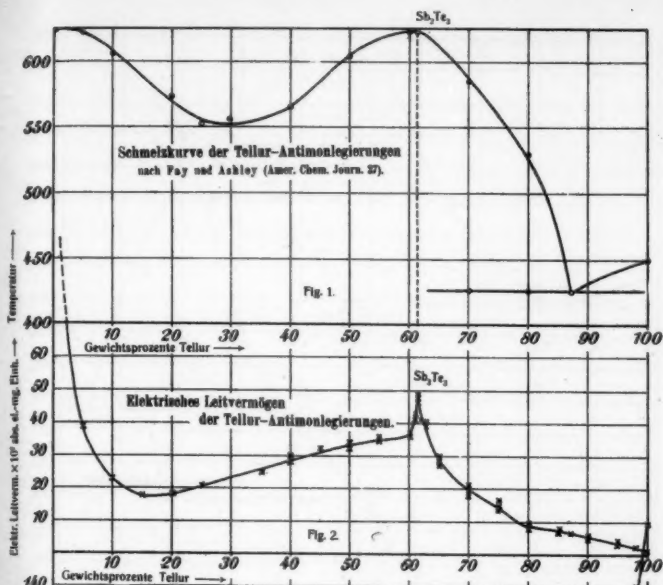
§ 5. Ergebnisse.

1. Ein Metallkern vergrößert die Kapazität einer Spule und verkleinert die Selbstinduktion.

2. Je nach den Abmessungen der Spule tritt eine Vergrößerung der Eigenwelle ein (Sachsscher Fall) oder eine Verkleinerung (Drudescher Fall).

3. Zur Berechnung von Spulen auf Preßspanzylindern sind die Werte von f für Ebonitröhren anwendbar.

(Eingegangen 2. März 1910.)

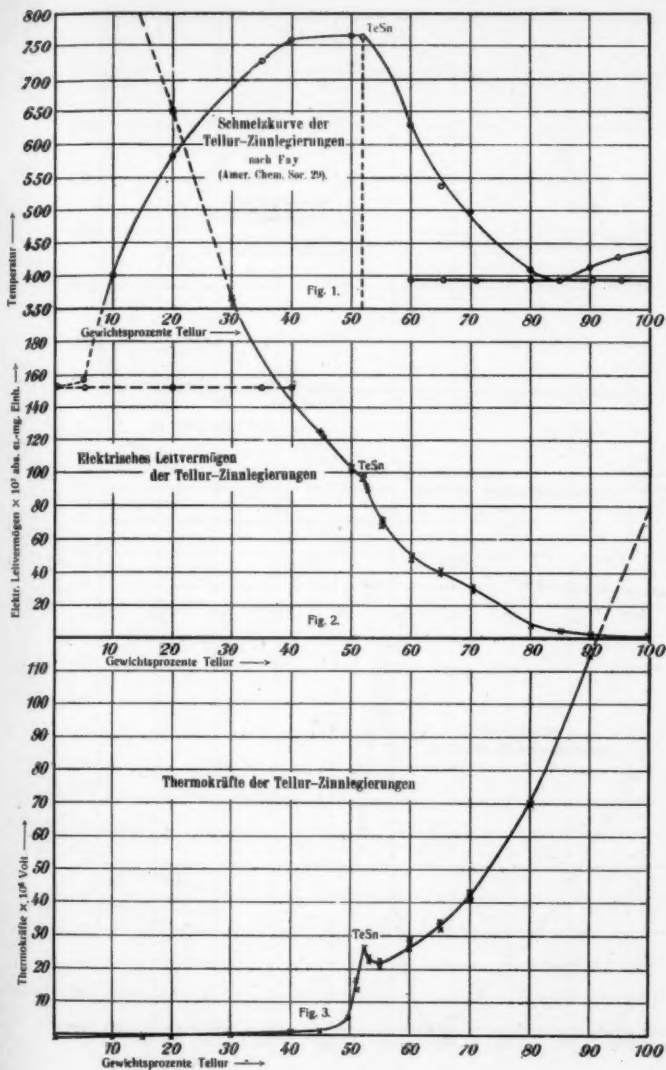


Tellur-Antimon.

W. Haken.



ST. LOUIS, MO., 1881

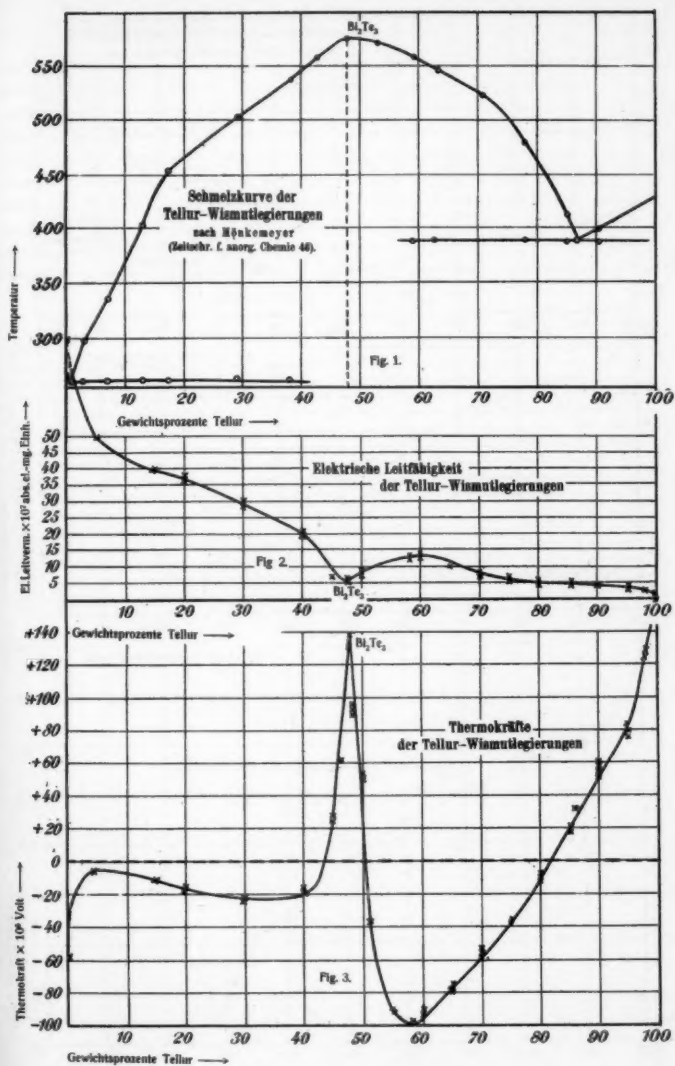


Tellur-Zinn.

W. Haken.



1890



Tellur-Wismut.

W. Haken.

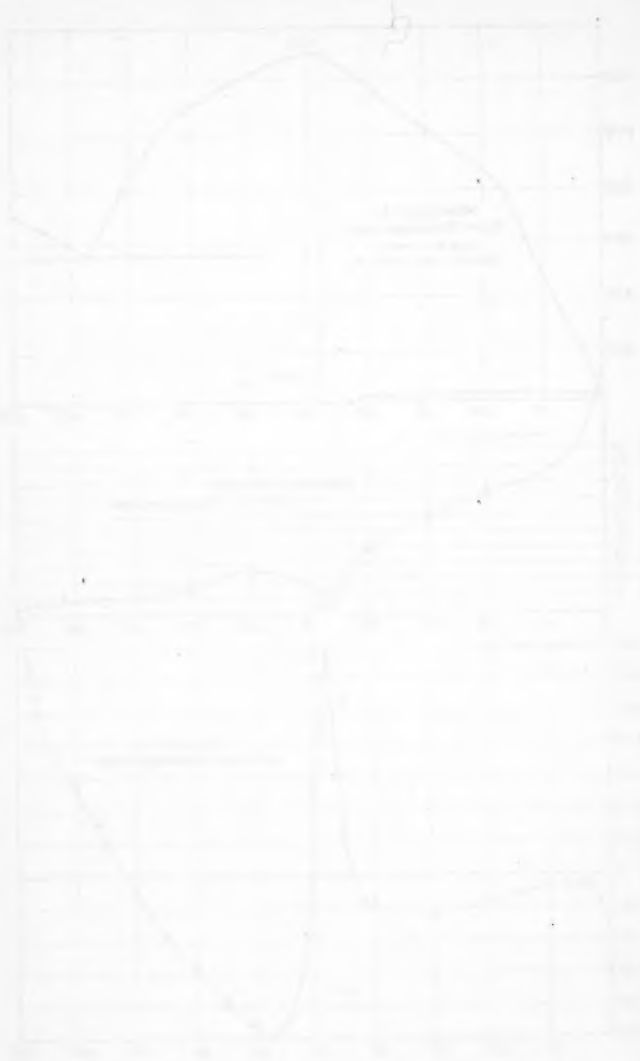


Abb. 1

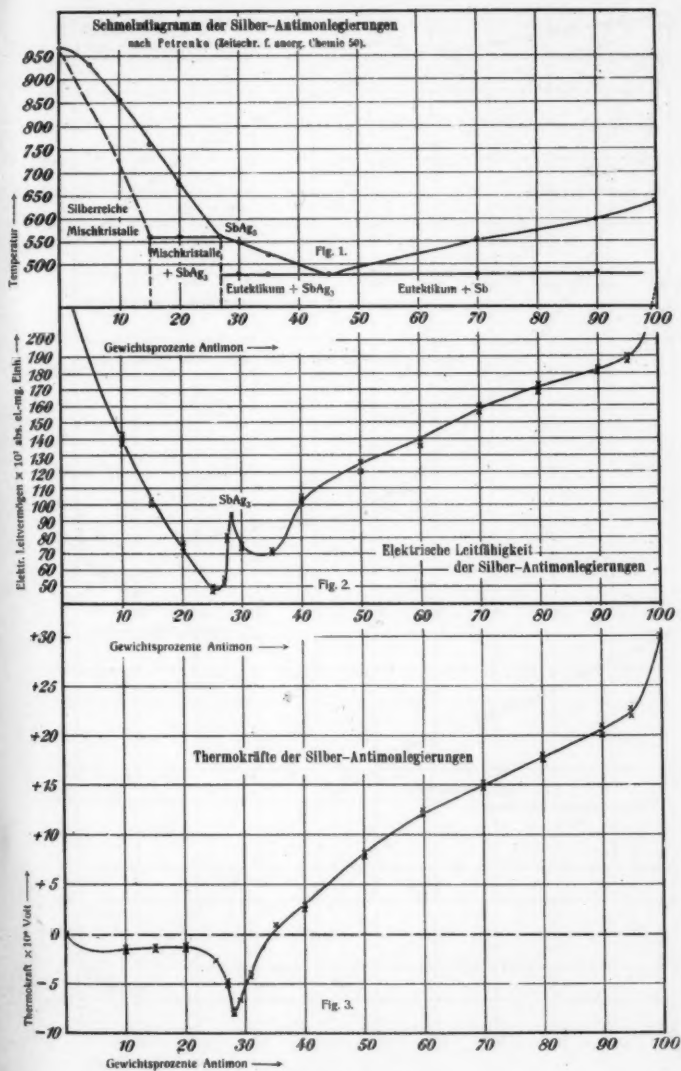
85
90
85
80
75
70
65
60
55
50

Temperatur

20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-45
-50
-55
-60
-65
-70
-75
-80
-85
-90
-95
-100

Elektr. Leitvermögen $\times 10^3$ abs. el.-mg. Zuth.

Thermokraft $\times 10^3$ Volt



Silber-Antimon.

W. Haken.

1872

Temperature of the air



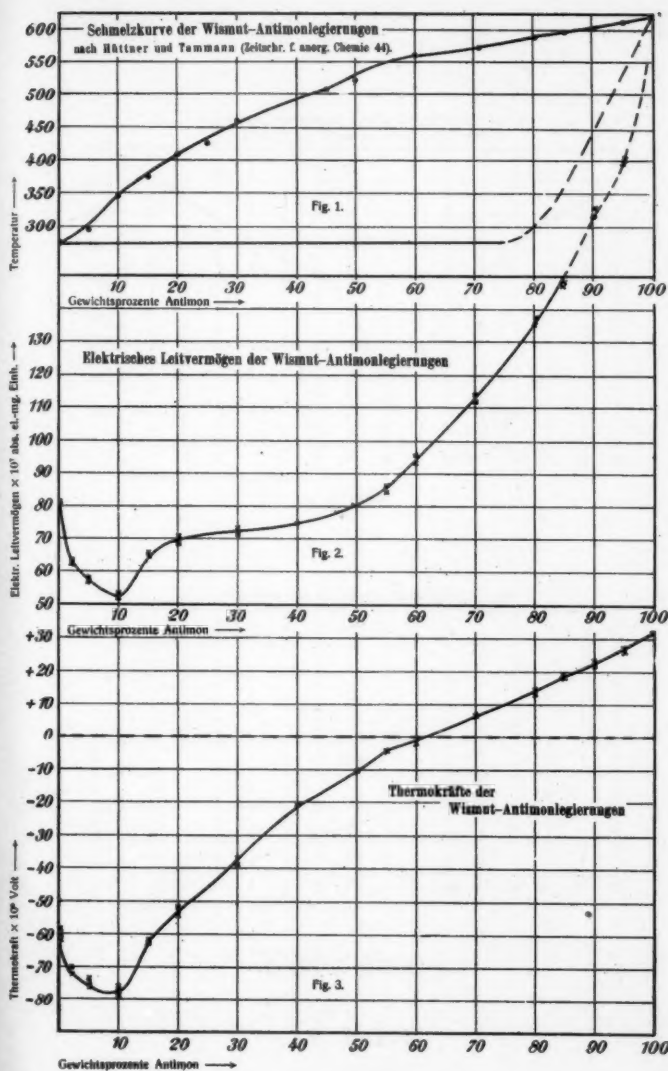
Temperature of the water

2000

Am

Temperature

Temperature of the air



Wismut-Antimon.

W. Haken.



Winnipeg-Ashtabula
N. H. H. H.

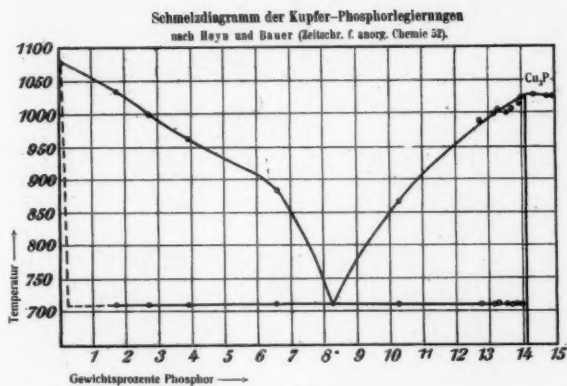


Fig. 1.

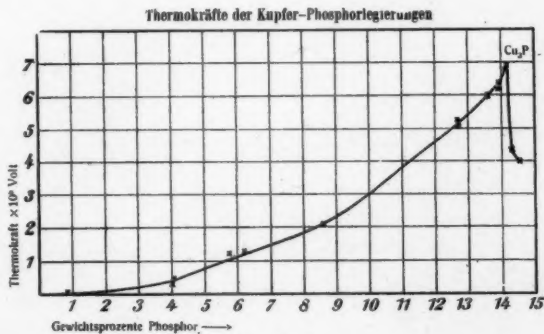


Fig. 2.

Kupfer-Phosphor.

W. Haken.

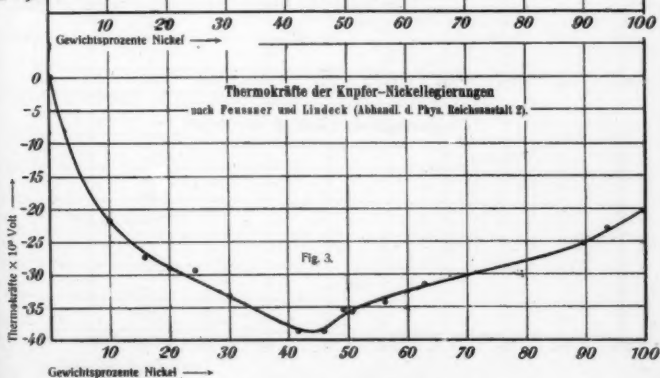
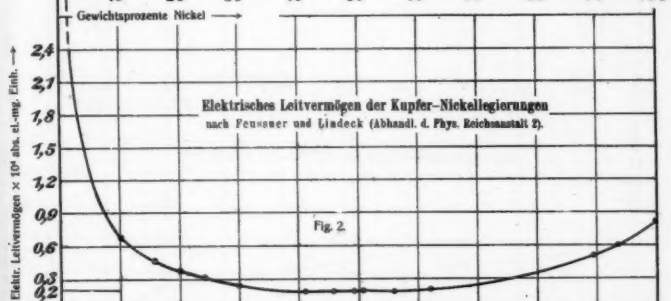
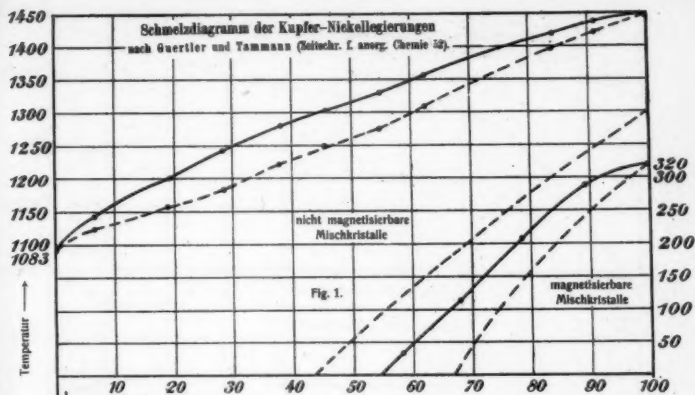
THEORY OF THE

6



THEORY OF THE

THEORY OF THE



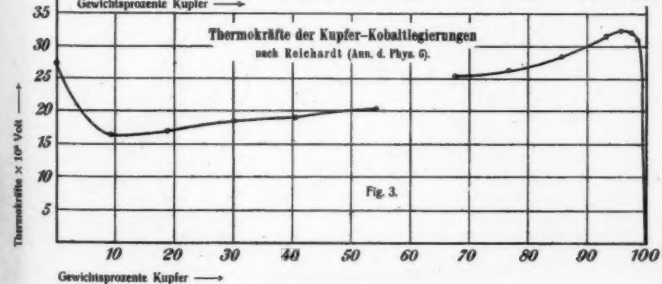
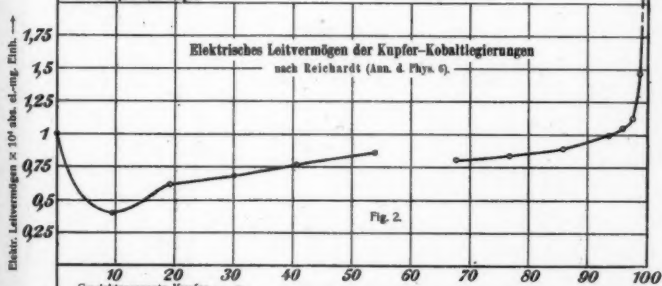
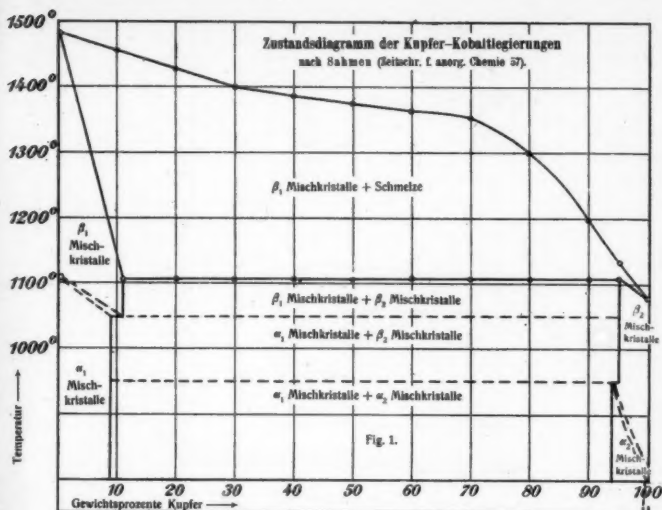
Kupfer-Nickel.

W. Haken.



Fig. 1. Effect of...

W. H. H. H.



Kupfer-Kobalt.

W. Haken.

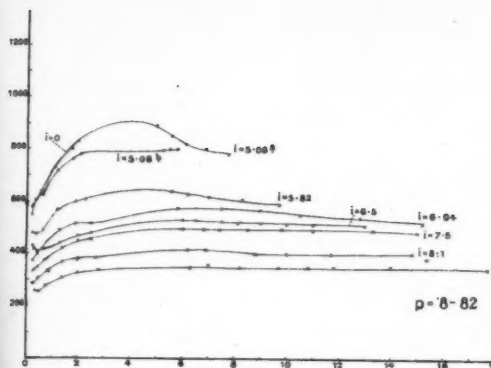


Fig. 1.

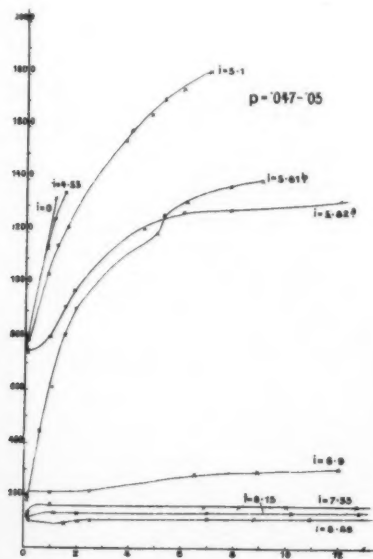


Fig. 4.

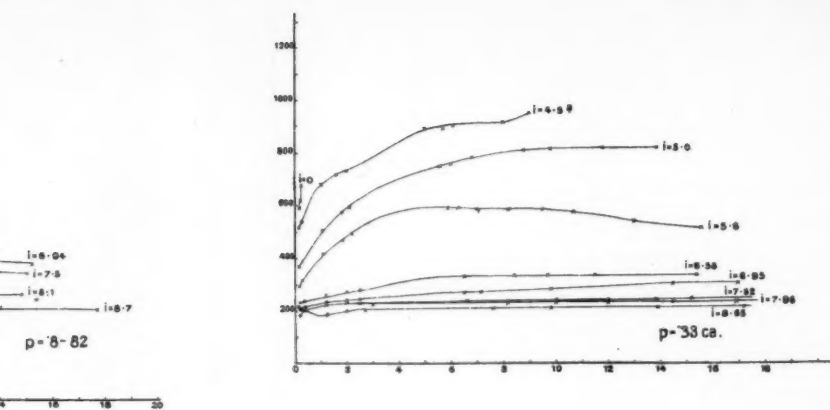


Fig. 2.

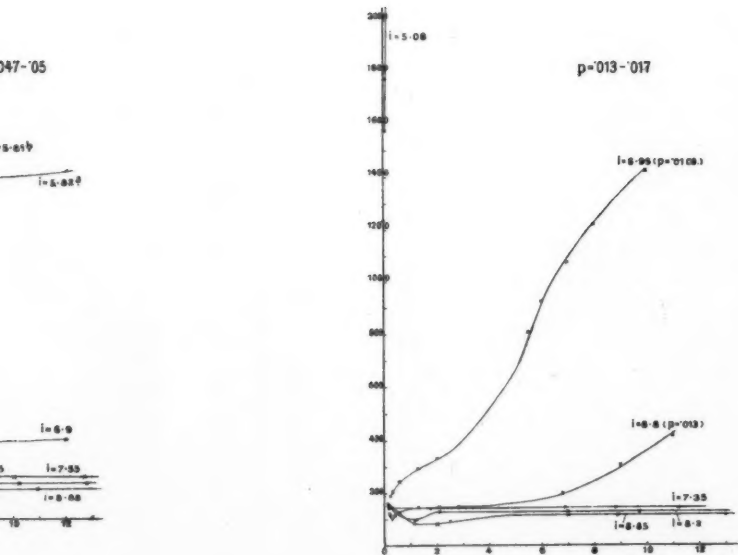


Fig. 5.

Sydney Marsh.

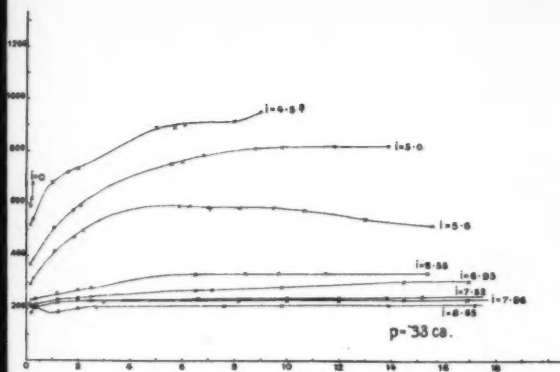


Fig. 2.

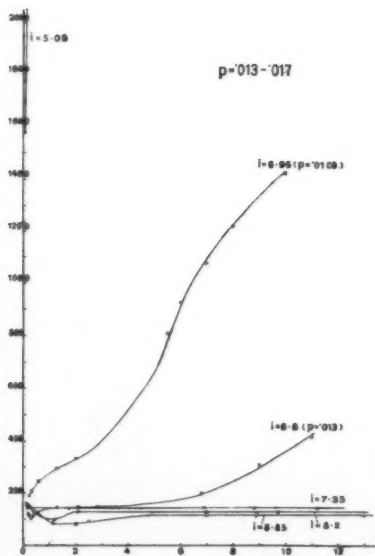


Fig. 5.

Sydney Marsh.

